Diss. Göttingen 1926.

E. Goth.

Zur Synthese bicyklischer Ringsysteme.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Erich Goth

aus Krefeld.

Göttingen 1926.

Druck der Göttinger Handelsdruckerei.

Referent: Herr Prof. Windaus.
Tag der mündl. Prüfung: 25. Februar 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

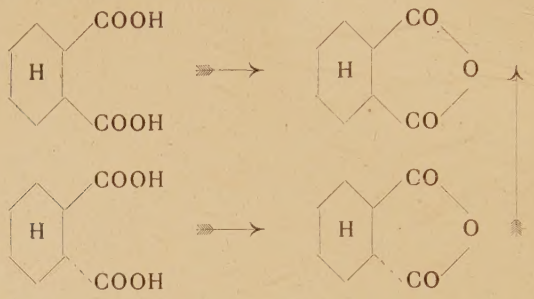
Von den beiden einfachsten ungesättigten Dicarbonsäuren ist nur die Maleïnsäure imstande, ein Anhydrid zu bilden, während die Fumarsäure eine analoge Reaktion nicht eingeht. Auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Säuren schrieb man der ersteren die cis-, der letzteren die trans-Konfiguration zu, indem man annahm, daß nur räumlich nahestehende Atomgruppen miteinander zu reagieren vermögen. Diese an Aethylen-derivaten gewonnene Vorstellung wurde auf stereoisomere ringförmige Verbindungen übertragen: Substituenten, die ihrer Natur nach befähigt sind, Reaktionen miteinander einzugehen, glaubte man als in cis- bezw. in trans-Stellung haftend erkennen zu können, je nachdem, ob sich bei ihnen eine Neigung zum Ringschluß zu erkennen gab oder nicht. So z. B. wurde seinerzeit[1]) von den beiden stereoisomeren Cyklopropan-1, 2-dicarbonsäuren der anhydrid-bildenden Form die cis-Konfiguration zugeschrieben.

Die Konfigurationsverhältnisse der Aethylenderivate, speziell die Raumformeln der Maleïn- und Fumarsäure, können mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit als feststehend gelten. Denn für ihre Formeln lassen sich auch andere, schwerwiegendere chemische Beweise anführen. Dagegen kann man nicht ohne weiteres behaupten, daß für cyklische Verbindungen ähnliche Vorstellungen wie für die Olefine zu gelten haben. Hier läßt sich nur in besonderen Fällen bei symmetrisch gebauten Molekülen (aber auch dann nicht überall) durch etwa mögliche Zerlegung in optische Antipoden eine sichere Aussage über die Konfiguration machen.

---

1) Buchner, B. 23, 702 (1890).

Baeyer[1]) hat gefunden, daß die cis- wie auch die trans-Hexahydropthalsäure jede ein eigenes Anhydrid mit scharfem Schmelzpunkt zu bilden vermag. Allerdings ist das Anhydrid der trans-Säure instabil: es geht bei längerem Erwärmen in die cis-Modifikation über:

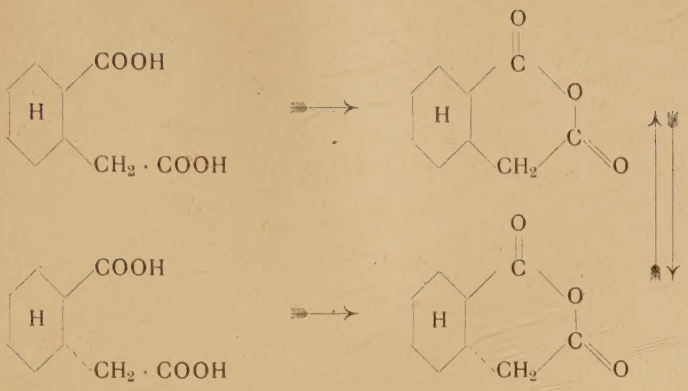


Lange Zeit hindurch blieb die hier entdeckte trans-Verknüpfung zweier Ringe das einzige Beispiel ihrer Art, denn der von Perkin[2]) als Anhydrid der trans-Cyklopentan-1, 2-dicarbonsäure bezeichnete Stoff muß nach Bredt[3]) als hochmolekulare Anhydroverbindung angesehen werden.

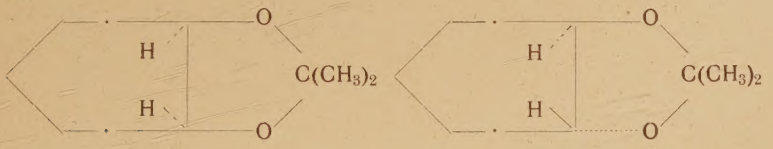
Erst viel später fanden Windaus, Hückel und Reverey,[4]) daß auch beide Hexahydrohomophtalsäuren Anhydride zu bilden vermögen. Im Gegensatz zu dem um eine Methylengruppe ärmeren Homologen ist hier auch das trans-Anhydrid als durchaus stabil befunden worden. Gleichgültig, ob man vom cis- oder ob man vom trans-Anhydrid ausgeht, stellt sich beim Erhitzen stets ein und dasselbe Gleichgewicht von 25% cis- und 75% trans-Verbindung ein:

---

[1]) Baeyer, A. 258, 169 (1890).
[2]) Perkin, Soc. 65, 572, 980 (1894).
[3]) Bredt, A. 437, 9 (1924).
[4]) Windaus, Hückel und Reverey, B. 56, 91 (1923).



Es hat ferner in jüngster Zeit Derx[1]) je eine Acetonverbindung des cis- und trans-Cykloheptan-1, 2-Diols dargestellt:



Bei den bisher besprochenen Fällen handelt es sich um Ringsysteme, deren neugebildeter Ring heterocyklischen Charakters ist. Grundlegend erscheint nun die Frage, ob es möglich sein wird, durch intramolekulare Reaktion von in cis- bezw. in trans-Stellung befindlichen Substituenten rein isocyklische Ringsysteme einerseits mit cis-, andererseits mit trans-Verknüpfung aufzubauen. Diese Frage ist bisher von verschiedenen Forschern unterschiedlich beantwortet worden.

Jacobson[2]) nimmt für isocyklische Systeme andere Beständigkeitsverhältnisse an wie für heterocyklische. Er will die Baeyersche Vorstellung der ebenen Anordnung der Kohlenstoffatome im Hexamethylenring nicht fallen lassen. Der

---

[1]) Derx, Rec. 41, 321 (1922). Böeseken, B. 56, 2411 (1923).
[2]) Jacobson, B. 35. 3984 (1902).

ebene Sechsring würde allerdings, wie eine Modellbetrachtung lehrt, die Kohlenstofftetraëder derart verzerren, daß die Bildung eines zweiten Ringes in trans-Stellung erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht ist. Außerdem könnte mindestens einer der beiden Ringe in einem solchen trans-bicyklischen System die ebene Form nicht besitzen. Mit den Modellen von Sachse[1]) jedoch, der die Annahme der tetraëdrischen Form der Kohlenstoffatome nicht fallen lassen will, und im Gegensatz zu Baeyer sie räumlich anordnet, lassen sich nach Mohr[2]) und nach Bredt[3]) spannungsfreie Formen bi-isocyklischer Systeme herstellen. In neuerer Zeit wurden diese Vorstellungen erfolgreich auf das Bicyklononan[4]) angewandt. Tatsächlich scheint also die Möglichkeit zur Synthese spannungsfreier trans-bi-isocyklischer Systeme gegeben, und es wird zu erwarten sein, daß in gewissen, an den Modellen vorauszusagenden Fällen in trans-Stellung an einem Ring haftende Substituenten unter Ringschluß reagieren können.

Ein solcher besonders einfacher Fall ist die Kombination zweier Sechsringe in 1, 2-trans-Stellung. Es ist dieses gerade diejenige Kombination, welche als Heteroringsystem beim trans-Hexahydrohomophtalsäureanhydrid vorliegt und welche hier augenscheinlich durch besondere Stabilität ausgezeichnet ist. Zieht man in Erwägung, daß nach bisherigen Erfahrungen Sauerstoffatom und Methylengruppe sterisch ungefähr gleichwertig sind, so darf man auch ein stabiles trans-Dekalin erwarten. Auf Grund solcher Überlegungen wurde die cis-trans-Isomerie des Dekalins und seiner Derivate vorausgesagt,[5]) gesucht und gefunden. Sie

---

[1]) Sachse, B. 23, 1363 (1890).

[2]) Mohr, J. pr. (2) 98, 315 (1918).

[3]) Bredt, Studien über die räumliche Konfiguration des Kamphers und seiner wichtigsten Derivate, Wüllner-Festschrift, Seite 110 (1905).

[4]) Meerwein, J. pr. (2) 104, 161. (1922).

[5]) Mohr, a.a.O., 321.

ist von Hückel[1]) durch oxydativen Abbau einwandfrei bewiesen worden. Bisher wurden die stereoisomeren Derivate des Dekalins aber nur durch Anwendung verschiedener Methoden der katalytischen Hydrierung erhalten. Der synthetische Beweis für die Stereoisomerie der Dekahydronaphtaline wäre durch Ringschluß cis- bezw. trans-substituierter Cyklohexanderivate zu erbringen. Dekalinderivate, die durch solche Synthese besonders bequem zugänglich zu sein scheinen, sind die Ketone, deren die Theorie vier verlangt, zwei α- und zwei β-Dekalone. Man sollte sie durch Ringschluß aus Dicarbonsäuren erhalten können. So synthetisierte Hückel[2]) durch Destillation der cis-Cyklohexan-essigpropionsäure mit Essigsäureanhydrid nach Blanc bereits das cis-β-Dekalon. Eine Synthese des trans-β-Dekalons konnte er nicht durchführen, weil es nicht möglich war, trans-Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure darzustellen.

Da also ein vollständiger synthetischer Beweis in der β-Reihe noch nicht hat erbracht werden können, so sollte ein solcher in der α-Reihe versucht werden. Er erschien hier in einer Hinsicht aussichtsreicher als dort, weil vermutlich die Gewinnung der beiden stereoisomeren Formen, der zu den Synthesen erforderlichen Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäuren prinzipiell keine Schwierigkeiten bereiten würde. Denn diese Säuren enthalten im Gegensatz zu den eben erwähnten eine Carboxylgruppe am Ring, und die cis-Formen so gebauter Säuren lassen sich nach den bisher vorliegenden Erfahrungen leicht in die trans-Formen umlagern. Der Übergang erfolgt dabei vermutlich über die Enolform der Säure.[3]) Steht dagegen eine CH_2-Gruppe zwischen Carboxyl und Ring, wie das z. B. bei den Cyklo-

---

[1]) Hückel, Die Stereoisomerie des Dekahydronaphtalins und s. Derivate, Nachr. d. Königl. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen, math.-physikal. Klasse (1923).

[2]) Hückel, l. c., Seite 4.

[3]) Aschan, A. 387, 16 [1912] und Mohr, J. pr. [2] 85, 334 [1912].

hexan-1-essig-2-propionsäuren der Fall ist, so ist die Möglichkeit zur Existenz einer solchen Enolform mit semicyklischer Doppelbindung nicht gegeben, und jedenfalls aus diesem Grunde ist in dem eben angeführten Fall der Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure die Umlagerung nicht zu erzwingen.

Ziel vorliegender Arbeit war es also durch irgend eine der bekannten Methoden des Ringschlusses sowohl die Carboxylgruppen der cis- wie auch die der trans-Cyklohexan-1-butter-2carbonsäure zu intramolekularer Reaktion zu bringen, um auf diese Weise womöglich die zwei α-Dekalone aufzubauen.

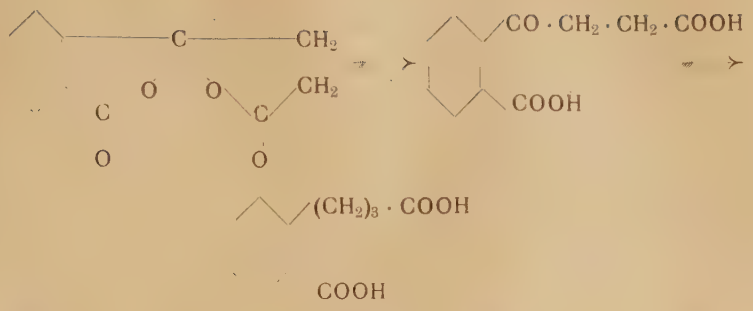
Beide genannten Säuren sind bisher unbekannt, und es galt zunächst, nach Wegen zu ihrer Synthese zu suchen.

Der gegebene Weg zu diesen beiden Säuren scheint ihre Gewinnung aus der entsprechenden aromatischen Verbindung zu sein. Dieser Weg über die aromatische Muttersubstanz wäre analog dem von Hückel bei der Synthese des cis-β-Dekalons eingeschlagenen. Die Hydrierung der γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure läßt cis-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure erwarten. Deren Umlagerung in die trans-Form dürfte, wie einleitend auseinandergesetzt, keine Schwierigkeiten bereiten.

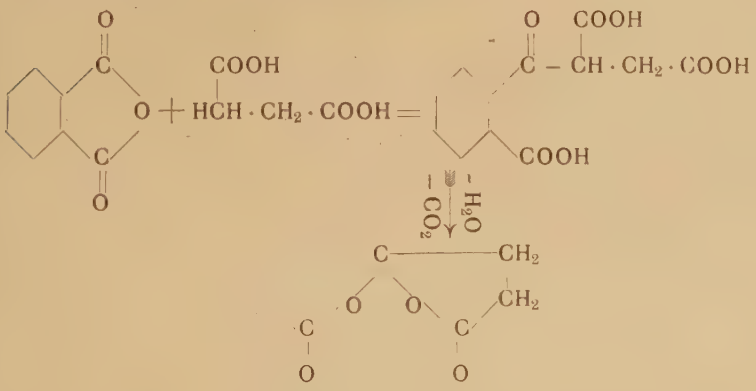
γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure ist bisher nur von Roser und von Kipping dargestellt worden. Roser[1]) reduzierte das Doppellakton der Benzoyl-propion-o-carbonsäure mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor. Er erhielt dabei eine kleine Menge der Säure:

---

[1]) Roser, B, 18, 3118 (1885).



Dieses Doppellakton entsteht aber selber nur als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aethindiphtalyls aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure:



Kipping oxydierte einmal[1]) Benzosuberen, dessen Gewinnung außerordentlich umständlich ist, mit Permanganat. Das andere Mal[2]) oxydierte er Benzosuberon mit verdünnter Salpetersäure und kam in beiden Fällen zur γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure. Ausbeuten gibt er nicht an. Den letzten Weg weiter auszubauen, erschien nach Erfahrungen, die bei Oxydationsversuchen des nächst niedrigeren Ringhomologen, des α-Tetralons, gewonnen wurden, wenig verlockend.

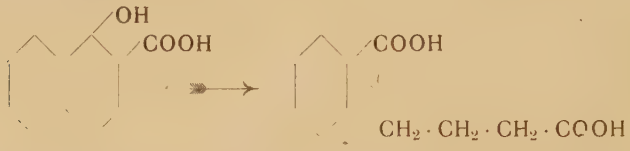
Die drei von den beiden Autoren angegebenen Wege

[1]) Kipping und Hunter, Soc 83, 249 (1903).

[2]) a.a.O., Seite 250 (1903).

konnten mithin als Darstellungsmethode nicht in Frage kommen. Es mußte nach einer neuen Methode gesucht werden, die es gestatten würde, γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure in ausreichender Menge herzustellen.

Nun ist diese Säure eine substituierte Pimelinsäure. Dicarbonsäuren der Pimelinsäurereihe lassen sich aus aromatischen Ortho-oxy-carbonsäuren vom Typus der Salizylsäure durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol erhalten. Einhorn[1]) hat es vergeblich versucht, diese sog. Salizylsäurespaltung bei der α-Oxy-naphtoësäure durchzuführen. Es war bei dieser Reaktion γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure zu erwarten gewesen:



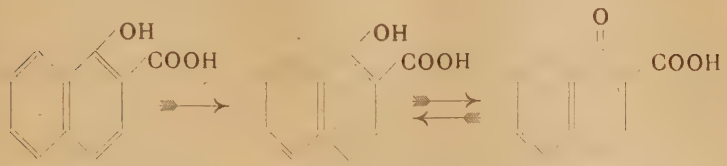
Es gelang auch jetzt nicht, unter Ersatz des Amylalkohols durch das höher siedende Cyklohexanol diese Spaltung durchzuführen. Der Verlauf der Salizylsäurespaltung ist von Einhorn[2]) aufgeklärt worden. Nach ihm werden die β-Oxy-naphtoësäuren im ersten Stadium der Reaktion zu Dihydroverbindungen hydriert, z. B.:

Solche Dihydroverbindungen kann man auch ansehen als Enolformen von β-Ketosäuren. Das zweite Stadium der Reaktion ist dann lediglich eine Säurespaltung.

Wenn man danach die Ursache des Misslingens der Spaltung im Falle der α-Oxy-naphtoësäure vielleicht dem

[1]) Einhorn und Lumsden, A. 286, 268 (1895).
[2]) a.a.O., Seite 262, 269, 272.

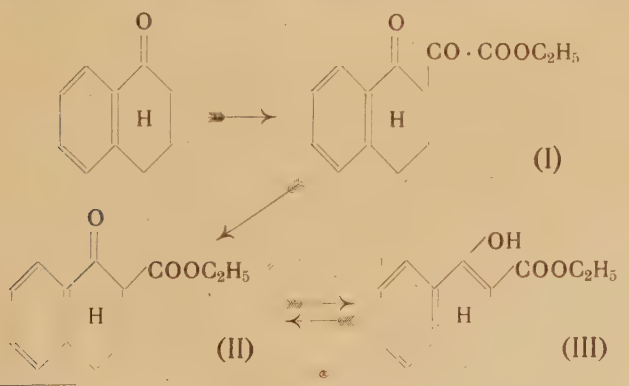
Umstand zuzuschreiben hat, daß diese Säure sich nicht zu einer Dihydrosäure reduzieren läßt:



so kann man daran denken, diese ungesättigte Oxysäure oder, was dasselbe ist, diese Ketocarbonsäure bezw. ihren Ester, nach einer anderen Methode darzustellen, um ihn alsdann der Säurespaltung zu unterwerfen.

Die Möglichkeit zu Estern cyklischer β-Ketocarbonsäuren zu gelangen ist uns u. a. gegeben in der Kondensation cyklischer Ketone mit Oxalester, einem Verfahren, das von Kötz[1]) und seinen Schülern durchgearbeitet worden ist. Die primär gebildeten Diketoester geben leicht das α-ständige Karbonyl als Kohlenoxyd ab, wonach cyklische Ketocarbonester entstehen.

Diese Reaktionsfolge läßt sich nun auch vom α-Tetralon ausgehend durchführen. Seine Kondensation mit Oxalester mit nachfolgender Kohlenoxydabspaltung ergibt den α-Tetralon-β-carbonester (II), entsprechend dem folgenden Schema:



[1]) Kötz, A. 342, 306 (1905). u. 350, 204 [1906].

Der gelb gefärbte Diketoester (I) ist kristallin und schmilzt bei 48°. Tetraloncarbonester ist ebenfalls fest, schmilzt bei 34° und stellt die reine Enolform (III) dar.

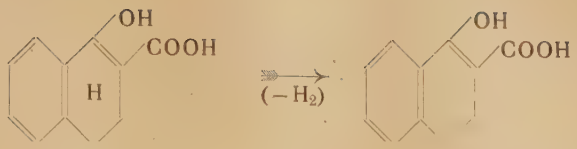
Die Säurespaltung dieses Esters bereitete nun aber unerwartete Schwierigkeiten. Gleichgültig ob er in flüssiger Form oder ob er als kristallisiertes Enol in Reaktion gebracht wurde, versagte die sonst übliche Methode der Säurespaltung mit methylalkoholischem Kali (s. z. B. Dieckmann[1]) und Perkin[2])) vollkommen; es entstand nur α-Tetralon oder die sehr zersetzliche α-Tetralon-β-carbonsäure. Nach vielen Versuchen führte endlich die Abänderung einer Vorschrift von Einhorn[3]) zum Ziele. Durch Natriumcyklohexanolat bei 180° wird die gewünschte Spaltung mit einer Ausbeute von etwa 20% erreicht. Aber auch hier tritt in beträchtlichem Umfange Ketonspaltung ein, und außerdem wurden neben der gesuchten Säure noch folgende Säuren im Reaktionsprodukt festgestellt:

a) 1-Oxy-2-naphtoësäure (Schmp. 188°)
b) Δ_1-Dihydro-β-naphtoësäure (Schmp. 120°)
c) Tetrahydro-β-naphtoësäure (Schmp. 94°)

Die als Hauptprodukt erhaltene γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure schmolz bei 139—140° (Roser 138—139; Kipping 138°). Die von Kipping einmal erhaltene instabile Modifikation vom Schmelzpunkt 122° wurde niemals beobachtet.

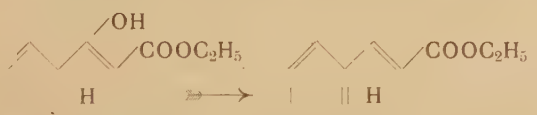
Das Auftreten von α-Oxynaphtoësäure muß erklärt werden durch eine Dehydrierung ihrer Dihydroverbindung, eben der Tetraloncarbonsäure. Dieselbe hat stattgefunden trotz der Gegenwart überschüssigen Natriums bei einer Temperatur von 190°:

[1]) Dieckmann, A. 317, 57 (1901).
[2]) Perkin, Soc. 121, 1567 (1922).
[3]) Einhorn und Lumsden, a.a.O., Seite 266 (1895).



Wenn unter den Bedingungen der Salizylsäurespaltung Oxydihydro-β-naphtoësäure bezw. deren Ester dehydriert wird, und zwar immerhin so rasch dehydriert wird, daß sich merkliche Mengen neben den normalen Produkten der Säure- und Ketonspaltung finden, so erscheint es nicht weiter verwunderlich, daß umgekehrt eine Hydrierung der α-Oxynapthoësäure unter ganz den gleichen Umständen nicht zu erzwingen war.

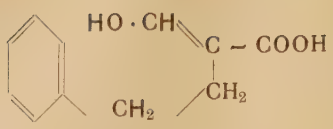
Die Säure vom Schmelzpunkt 120° muß eine Dihydro-β-naphtoësäure sein, weil sie bei der katalytischen Hydrierung ein Mol Wasserstoff aufnimmt und dabei in Tetrahydronaphtoësäure übergeht. Entsprechend ihrer Entstehungsweise – Reduktion der Oxygruppe der Enolform des Tetraloncarbonesters – liegt die Doppelbindung konjugiert sowohl zum Benzolring als auch zum Karboxyl:



Diese selbe Säure haben bereits früher Derick und Kamm[1]) gewonnen durch Umlagerung der schon von Baeyer[2]) und von v. Sowinski[3]) dargestellten Δ_2- und Δ_3-Dihydro-2-naphtoësäure. Ferner hat sie v. Auwers[4]) aus der α-Oxymethylen-γ-phenylbuttersäure

---

[1]) Derick und Kamm, Am. Soc. 38, 402 (1916).
[2]) v. Baeyer, A. 266, 187 und 192 (1891).
[3]) v. Sowinski, B. 24, 2360 (1891).
[4]) J. pr. [2] 109, 145 [1925].



durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure synthetisiert.

Die Tetrahydronaphtoësäure ist durch noch weiter gehende Hydrierung entstanden.

Während des Verlaufes der Arbeit stand lange Zeit hindurch kein α-Tetralon zur Verfügung. Es wurden darum andere Wege beschritten, die meist unter Umgehung der aromatischen Muttersubstanz direkt zu den Cyklohexanbuttercarbonsäuren führen sollten.

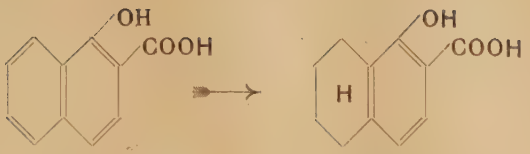
Zunächst gingen diese Versuche darauf hinaus, einen α-Dekalon-β-carbonester zu erhalten, dessen Säurespaltung eine der gesuchten Säuren ergeben müßte. Wenn der Tetraloncarbonester dem glatten Verlauf einer Säurespaltung Widerstand entgegensetzt, so darf man vielleicht die Ursache in dem zur Doppelbindung konjugierten Benzolkern suchen. Ist dieser hydriert, so sollte man annehmen, daß die Spaltung jetzt ebenso glatt verläuft wie bei den von Dieckmann[1]) studierten monocyklischen β-Ketocarbonestern. Einen α-Dekalon-β-carbonester könnte man erhalten durch Oxydation des Esters einer der 1-Oxy-dekalin-2-carbonsäuren, deren Herstellung durch Hydrierung von α-Oxynaphtoësäure oder des α-Tetralon-β-carbonesters gelingen sollte. Vielleicht könnte dabei auch unmittelbar ein Dekaloncarbonester entstehen, entsprechend Beobachtungen, die Skita[2]) bei der Hydrierung des o-Kresols zu o-Methylcyklohexanon machte.

Die Hydrierung von α-Oxynaphtoësäure liefert nach den beiden Methoden von Willstätter und von Skita zunächst 1,2-Tetralsalizylsäure, indem der nicht substituierte Kern angegriffen wird:

---

[1]) Dieckmann, a.a.O. Seite 30 und folg. (1901).

[2]) Skita A. 431, 5 (1923).



Tetralsalizylsäure läßt sich nur schwer weiter hydrieren. Im Reaktionsprodukt wurde eine Säure vom Schmelzpunkt 167 – 168° gefunden, die nach der Analyse als eine der acht stereoisomeren 1-Oxy-dekalin-carbonsäuren-2 anzusprechen ist.

Der Tetralon-carbonester nimmt bei der Hydrierung nach Willstätter ungefähr fünf Mol Wasserstoff auf. Dementsprechend entstehen in der Hauptsache Dekalin-β-carbonester, die bei der Verseifung ein Gemenge einer cis- und einer trans-Dekalin-β-carbonsäure liefern. Die Amide dieser beiden Säuren wurden einwandfrei als dieselben cis- und trans-Dekalin-β-carbonsäureamide erkannt, die von Borsche und Lange[1]) aus kristallisiertem cis- und trans-β-Dekalol durch eine Reihe von Reaktionen früher erhalten worden waren. Entstehen sonst bei der Hydrierung mit Platinmohr in saurer Lösung aus Naphtalin- und Tetralinderivaten[2]) ausschließlich oder fast ausschließlich Abkömmlinge des cis-Dekalins, so ist daneben hier zum ersten Male die Bildung eines Derivates des trans-Dekalins in erheblicher Menge festgestellt.

Daß die Reaktion zum geringen Teil auch in der gewünschten Richtung verlaufen war, geht daraus hervor, daß bei Verseifung der letzten Fraktionen des Hydrierungsproduktes eine Säure vom Schmelzpunkt 198° isoliert wurde, die nach Zusammensetzung und Entstehungsweise als eine zweite 1-Oxy-dekalin-2-carbonsäure gelten muß. Außerdem ergeben diese letzten Fraktionen mit Eisenchlorid Enol-

---

[1]) Borsche und Lange, A. 434, 222, 232 (1923).

[2]) Skita B. 52, 1523 (1919); B. 53, 1792 (1920); B. 55, 144 (1922); ferner v. Auwers, A. 420, 92 [1920].

reaktion, und bei ihrer Verseifung entsteht als neutrales Produkt trans-α-Dekalon. Dasselbe kann nur aus einem α-Dekalon-β-carbonester durch Ketonspaltung entstanden sein. In größeren Mengen und in reinem Zustande ist ein solcher Ester bei Versuchen, die weiter unten beschrieben werden sollen, erhalten worden.

Die Herstellung der γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure scheint auch elektrosynthetisch möglich: man kann zweibasische Säuren in Form ihrer Diäthylester gewinnen, indem man die Esterkaliumsalze einer Dicarbonsäure bezw. zweier verschiedener Dicarbonsäuren in konzentrierter Lösung der Elektrolyse unterwirft. Auf diese Weise sollten sich aus den Esterkaliumsalzen von Phtalsäure bezw. der Hexahydrophtalsäuren einerseits und von Glutarsäure andererseits die gesuchte aromatische Säure bezw. die gesuchten alicyklischen Säuren bilden.

Nun hat aber die Elektrolyse der estersauren Salze aromatischer Säuren keine synthetischen Produkte ergeben. Zumal gelang es Brown und Walker[1]) nicht, aus Phtalsäure Diphensäure elektrosythetisch aufzubauen. Trotzdem schien es nicht ausgeschlossen, daß sich aus Phtalsäure und Glutarsäure die γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure würde gewinnen lassen, weil auch andere Fälle bekannt sind, wo aromatische Säuren in Mischung mit einer aliphatischen Säure für Elektrosynthesen verwendbar sind. So[2]) entsteht Methylhydrozimsäureester, wenn man ein Gemisch von Kaliumacetat und benzylmalonestersaurem Kalium der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt:

$$CH_3 \cdot COO' + H_5C_2OOC \cdot \underset{C_6H_5}{CH} \cdot COO' = H_5C_2OOC \cdot \underset{C_6H_5}{CH} \cdot CH_3 + 2\,CO_2$$

[1]) Brown uud Walker, A. 274, 67 (1893).
[2]) Miller, Z. El. Ch. 4, 55 (1897).

wenngleich aus benzylmalonestersaurem Kalium allein keine Diphenyläthandicarbonsäure zu gewinnen ist[1]).

Statt mit der teuren Glutarsäure wurden die Versuche zunächst mit dem nächst niedrigen Homologen, der Bernsteinsäure, durchgeführt. Es gelang bei mehrfachen Versuchen nicht, die Reste der Phtalsäure und der Bernsteinsäure zu verkuppeln. Stets bildeten sich unter der Einwirkung des Stromes die stark sauer reagierenden freien Estersäuren. Auch den Versuchen, bei denen an Stelle der Phtalsäure die hydrierte Phtalsäure in ihrer cis-Form zur Anwendung kam, waren nur Misserfolge beschieden, gleichgültig ob cyklohexandicarbonestersaures Kalium alleine oder in Mischung mit bernsteinestersaurem Kalium elektrolysiert wurde. Es ist möglich, daß die Misserfolge in sterischen Hinderungen infolge der dichten Lagerung der beiden Karboxylgruppen bei der cis-Hexahydrophtalsäure begründet sind. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die trans-Säure in dem gewünschten Sinne reagieren würde.

Die Hydrierung der γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure in saurer Lösung verläuft sowohl nach der Methode von Willstätter als auch nach der Skitaschen Methode recht glatt. Die hydrierte Dicarbonsäure hat einen Schmelzpunkt von 92—93°. Wie Skita[2]) zeigen konnte, entstehen bei der Hydrierung von Cyklohexanderivaten in saurer Lösung vorwiegend cis-Formen. Zumal haben sich bei der Hydrierung anderer o-Phenylendicarbonsäuren keine nennenswerten Mengen einer trans-Form beobachten lassen. Danach darf die vorliegende Säure als cis-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure bezeichnet werden. Die Umlagerung in das trans-Isomere gelingt erwartungsgemäß beim Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr. Auffallender Weise besitzt auch diese Säure einen Schmelzpunkt von 92—94°. Daß es sich aber um zwei verschiedene Stoffe handelt, geht hervor aus der

[1]) Brown und Walker, a. a. O.

[2]) Skita, B. 52, 1523 (1919); 53, 1792 (1920); 55, 144 (1922).

Schmelzpunktsdepression einer Mischprobe. Auch haben die Diäthylester verschiedene Konstanten, und zwar hat, der Auwers – Skitaschen[1]) Regel entsprechend, die cis-Form eine etwas höhere Dichte und höheren Brechungsindex, aber niedrigere Molekularrefraktion als die trans-Form. Weiter beweisen die Schmelzpunkte der als charakteristische Säurederivate dergestellten Mono- und Dianilide, daß zwei durchaus verschiedene Verbindungen vorliegen.

Nachdem die Darstellung beider isomerer Formen der hydrierten Säure gelungen ist, handelt es sich also darum, aus ihnen vermittels einer geeigneten Reaktion durch Ringschluß einerseits das cis- und andererseits das trans-α-Dekalon zu synthetisieren. Verschiedene Wege sind bekannt, die von Säuren der Adipin- und Pimelinsäurereihe zu ringförmigen Ketonen führen:

1. thermischer Zerfall des Calciumsalzes[2]),
2. Destillation der Säuren mit Essigsäureanhydrid[3]),
3. Esterkondensation nach Dieckmann[4]).

Die beiden erstgenannten Methoden führen zu dem Ketonen selbst, die Esterkondensation dagegen zunächst zu β-Ketocarbonestern, aus denen dann durch Ketonspaltung die Ketone zu erhalten sind.

Inzwischen hat eine Arbeit von Hückel und Brinkmann[5]) ergeben, daß von den beiden zu erwartenden α-Dekalonen die trans-Verbindung die stabilere ist und daß die Umlagerung von cis- nach trans besonders leicht beim Erwärmen mit sauren Agentien und bei Temperaturen oberhalb 200° vor sich geht. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache müssen die beiden erstgenannten Methoden, die bei

[1]) v. Auwers, A. 420, 92 (1920).
[2]) Wislicenus, A. 275, 309, 312, 356 (1893).
[3]) Blanc, C. r. 144, 1356 (1907).
[4]) Dieckmann, B. 27, 102 (1894) und A. 317, 27 (1901).
[5]) Dissertation Brinkmann, Göttingen 1924.

Temperaturen über 200° arbeiten, ohne weiteres ausscheiden, da bei ihnen primär entstandenes cis-Keton sich während der Reaktion vollständig umlagern würde.

Bei der Esterkondensation nach Dieckmann läßt man auf den unverdünnten [1]) oder in einem indifferenten Lösungsmittel gelösten Dicarbonsäureester metallisches Natrium (oder auch Natriumamid) einwirken und erhitzt während längerer Zeit zum Sieden. Je nachdem, ob man als Lösungsmittel Benzol [2]), Toluol [3]) oder Xylol [4]) anwendet, beträgt die Reaktionstemperatur nur 90 – 130°. [5]) Trotz dieser günstig erscheinenden Temperaturverhältnisse dürfte aber auch die Dieckmannsche Methode in unserem Falle voraussichtlich nicht zum Ziele führen. Man kommt zu diesem Schluß, wenn man den Reaktionsverlauf bei der Esterkondensation näher betrachtet und dabei die Umstände ins Auge faßt, die für die Umlagerung der cis-Form des α-Dekalons in die trans-Form verantwortlich zu machen sind. Der leichte Übergang von cis- in trans-α-Dekalon wird vermutlich auf die Bildung einer intermediären Enolform mit der Doppelbindung an der Verzweigungsstelle der beiden Ringe zurückzuführen sein. In der β-Reihe ist eine solche Umlagerung nicht beobachtet worden und auch darum nicht zu erwarten, weil hier eine Enolform mit semicyklischer Doppelbindung nicht möglich ist. Es handelt sich hier um ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie eingangs für die Umlagerung von cis- in trans-Cyklohexandicarbonsäure erörtert wurden. Es ergibt sich also, daß eine Doppelbindung an der Ring-

---

[1]) Dieckmann, A. 317. 27 (1901).

[2]) z. B. Dieckmann, B. 55, 2489 (1922) bei der Darstellung des β-Hydrindon-α-carbonesters.

[3]) Bouveault, Bl. (3) 21, 1020 (1899); Perkin und Titley, Soc. 121, 1566 (1922).

[4]) z. B. Dieckmann, a.a.O., bei der Darstellung des α-Hydrindon-β-carbonesters.

[5]) Beim Arbeiten mit Natriumamid benutzten Bouveault und Locquin auch Aether als Lösungsmittel, Cr. 146, 138 – 139 (1908).

verzweigung während der Synthese eines cis-α-Dekalons unbedingt vermieden werden muß, da sonst die Umlagerung zum stabileren trans-Keton eintreten wird.

Bei der Dieckmannschen Esterkondensation handelt es sich um die Synthese homologer Acetessigester. Nur stehen die beiden die Reaktion eingehenden Esterkomponenten bereits anderweitig miteinander in Verbindung. Der Verlauf der Acetessigestersynthesen ist kürzlich von Scheibler[1]) aufgeklärt worden. Macht man sich seine durch reichhaltiges experimentelles Material erhärtete Auffassung zu eigen, so ergibt sich, daß die semicyklische Doppelbindung sich garnicht vermeiden läßt.

Im einfachsten Falle, bei der Synthese des Acetessigesters selbst, besteht nach Scheibler die erste Stufe der Reaktion in dem Übergang von Essigester in seine Metallverbindung:

$$CH_3 \cdot COOC_2H_5 + K = CH_2 = C\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OK \end{matrix}$$

Bei Einwirkung von weiterem Essigester lagert derselbe sich an die Doppelbindung an:

$$CH_2 = C\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OK \end{matrix} \qquad CH_2 \cdot C\begin{matrix} OC_2H_5 \\ ONa \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

$$+ \qquad = \qquad |$$

$$CH_3 \cdot CO - OC_2H_5 \qquad CH_3 \cdot CO$$

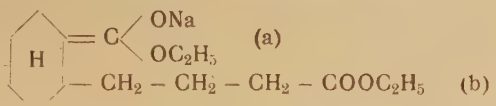
Diese Verbindung zerfällt mit verdünnten Säuren in Alkohol und Acetessigester.

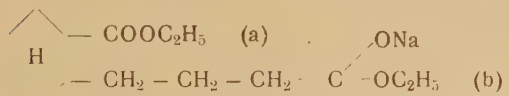
Scheibler[2]) hat dann weiter auch die Synthese homologer Acetessigester studiert, indem er von zwei verschiedenen Esterkomponenten a und b ausging. Für das Endergebnis ist es dabei gänzlich ohne Bedeutung, ob man die Metallverbindung des Esters a auf den freien Ester b einwirken

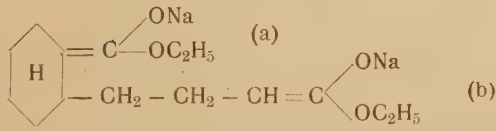
[1]) Scheibler und Ziegner, B. 55, 789 (1922).
[2]) a.a.O., Seite 790.

läßt, oder ob man umgekehrt zuerst die Metallverbindung des Esters b herstellt und sie mit dem freien Ester a umsetzt. Stets finden sich im Reaktionsprodukt β-Ketosäureester der drei Typen aa, ab und bb. Augenscheinlich tritt gegenseitiger Austausch der Metallatome beider Estermoleküle rascher als die Addition an die Doppelbindung ein. Nach Zugabe des zweiten Esters liegt also alsbald ein Gemenge beider freier Ester mit beiden Esterenolaten vor.

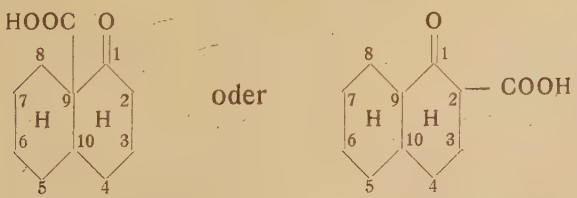
Übertragen wir diese Erfahrungen auf unseren Fall: Das Einwirkungsprodukt von Natrium auf einen Cyklohexan-1-butter-2-carbonester wird ein Gemisch zweier Mononatriumverbindungen (I und II) sein, von denen die eine (I) tatsächlich im Besitze der zu vermeidenden Doppelbindung ist. Daneben kann natürlich auch Diënolat (III) sowie nicht angegriffener Diäthylester vorhanden sein.

(I) 

(II) 

(III) 

Die Kondensation könnte des weiteren nach 2 Richtungen verlaufen und zu einem 9- oder zu einem 2-Dekaloncarbonester führen:



Nach den Erfahrungen von Dieckmann[1]) bilden sich nun niemals Ketocarbonester mit der Karboxylgruppe an tertiärem Kohlenstoff, da diese umgekehrt bei der Dieckmannschen Reaktion zu Dicarbonestern aufgespalten werden. Obwohl für die Bildung des zu erwartenden 2-Derivates die am Ring haftende Carboxylgruppe nicht enolisiert zu werden braucht, so muß es nach dem oben Gesagten doch als sicher gelten, daß zu Beginn der Reaktion eine größere oder kleinere Menge der Metallverbindung (I) mit semicyklischer Doppelbindung vorhanden ist. Während der Reaktion wird nun in jedem Falle ein Austausch der Metallatome der nicht reagierenden Carbäthoxylgruppe (a) und der reagierenden (b) vor sich gehen, wobei die erstere von der Enolform in die stabilere der beiden Ketoformen des Esters, d. h. in die trans-Form übergehen muß. Die Esterkondensation wird also zu demselben Reaktionsprodukt führen, gleichgültig ob man vom Ester der cis- oder der trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure ausgeht.

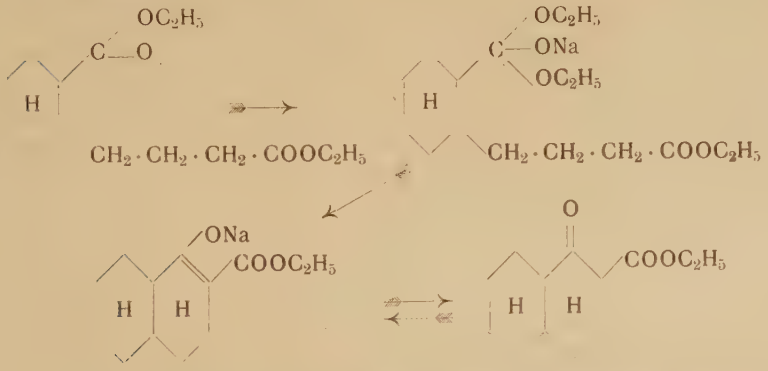
Daß diese Überlegungen richtig sind, konnte durch folgenden Versuch nachgewiesen werden. cis-Hexahydrophtalester wurde in seine Kaliumverbindung übergeführt. Aus dem Kalium-phtalester wurde durch Schwefelsäure trans-Ester in Freiheit gesetzt, denn die Verseifung dieses Esters lieferte reine trans-Hexahydrophtalsäure.

Danach hat auch diese dritte Methode des Ringschlusses für den vorliegenden Fall auszuscheiden.

Es ist nun aber eine Abart der Acetessigestersynthese bekannt, für die die Scheiblersche Auffassung des Reaktionsverlaufes möglicherweise nicht zutrifft, nämlich die Kondensation unter Verwendung von Natrium-äthylat. Dies ist eine Methode, die bei der intramolekularen Esterkondensation selten angewandt wurde. Aber gerade bei der Synthese einiger cyklischer Ketocarbonester, des Cyklopentanoncarbon-

[1]) Dieckmann, A. 317, 40 (1901) und B. 41, 1260 (1908).

esters[1]) und des β-Hydrindoncarbonesters[2]) hat sie sich gut bewährt. Scheibler[3]) selbst nimmt an, daß bei der Bildung des Benzoylessigesters nach Claisen aus Benzoesäureester und Essigester mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel der Reaktionsmechanismus ein anderer ist als in den von ihm studierten Fällen. Claisen[4]) stellte fest, daß das Natriumäthylat mit dem Benzoesäureester zunächst eine feste Verbindung eingeht und daß erst in zweiter Linie dieses Additionsprodukt[5]) sich mit Essigester umsetzt. Danach scheint die Möglichkeit zu bestehen, daß auch bei der Bildung cyklischer Ketocarbonester – wenn man Natrium-äthylat anwendet – der Reaktionsverlauf ein derartiger ist, daß er die Esterenolate mit Doppelbindung in der kritischen, die Umlagerung bewirkenden Lage vermeidet. Legt man die alte Auffassung von Claisen[6]) für die Kondensation mit Natrium-äthylat zugrunde, so wäre der Reaktionsverlauf folgendermaßen zu formulieren:



Dieckmann hat nur in den vorhin genannten beiden Fällen Natriumäthylat als Kondensationsmittel angewandt.

[1]) Dieckmann, B. 55, 2483, Anmerk. 4 (1922).
[2]) derselbe, a.a.O., Seite 2489.
[3]) a.a.O., Seite 791, Anmerkung 2
[4]) Claisen und Lowman, B. 20, 653 (1887).
[5]) Nach Adickes existiert das Claisensche Anlagerungsprodukt beim Benzoësäureester nicht. Adickes hat aber eine entsprechende Verbindung beim Oxalester isoliert, B. 58, 1902 [1925].
[6]) Claisen, B. 38, 713 (1905).

Da es ihm aber umgekehrt auch gelungen ist, mit Natriumäthylat Ketocarbonester aufzuspalten[1]), so ließ sich nicht übersehen, ob diese Modifikation der Acetessigestersynthese hier anwendbar sein würde. Am Cyklohexan-1-propion-2-carbonester konnte festgestellt werden, daß Ester dieses Typus mit Natriumäthylat sehr glatt Esterkondensation eingehen. Es entsteht bei dieser Reaktion das Natriumsalz des Hexahydro-α-hydrindon-β-carbonesters, dessen Ketonspaltung Hexahydro-α-hydrindon ergibt.

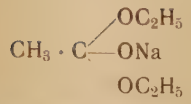
Nun wurde die Methode auch auf die Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäurediäthylester angewandt. Leider zeigte sich, daß das Reaktionsprodukt in beiden Fällen dasselbe ist, gleichgültig ob man vom cis- oder ob man vom trans-Ester ausgeht. Beim Ansäuern des Na-Salzes erhält man die alsbald kristallin werdende reine Ketoform des trans-Ketocarbonesters.

Es hat sich also trotz denkbar mildester Reaktionsbedingungen die Umlagerung in die stabilere trans-Form nicht vermeiden lassen. Wenn diese Umlagerung auch hier, bei der Kondensation mit Natriumäthylat, eingetreten ist, so hat man sie wieder dem intermediären Auftreten der semicyklischen Doppelbindung zuzuschreiben. Dann aber darf man weiter schließen, daß die Claisensche Formulierung des Reaktionsverlaufes, bei der eine solche Doppelbindung nicht zu finden ist, unzureichend ist, wenn man von der Synthese des Benzoylessigesters und der anderer Acetessigester mit quaternärem Kohlenstoffatom absieht. Dagegen gewinnt eine von Nef[2]) entwickelte Anschauung durch die vorliegenden Versuche eine Stütze. Denn nach ihm verläuft die Acetessigestersynthese bei Verwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel so, daß sich zunächst, wie bei Claisen, ein Carbonylsauerstoff des Essigesters aufrichtet und Natiumäthylat angelagert wird:

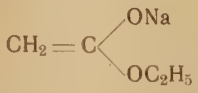
---

[1]) Dieckmann, A. 317, 40 (1901); B. 41, 1260 (1908).

[2]) Nef, A. 298, 318 (1897); vgl. auch Schroeter, B. 49, 2706 [1916].

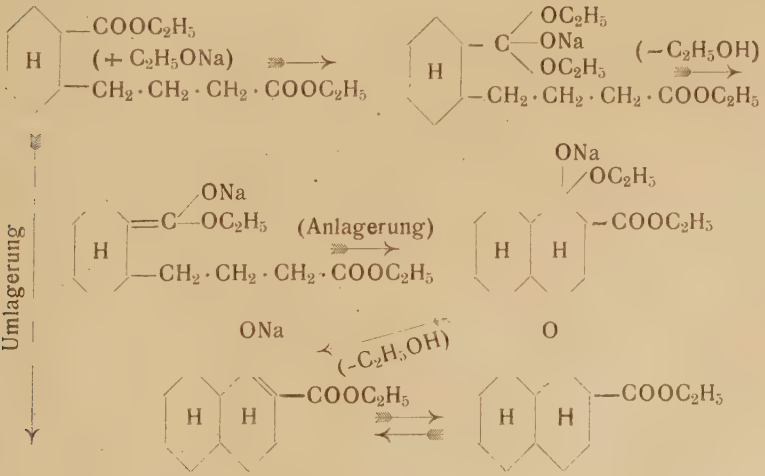


Dann spaltet sich Alkohol ab unter Bildung des Scheiblerschen Esterenolates:

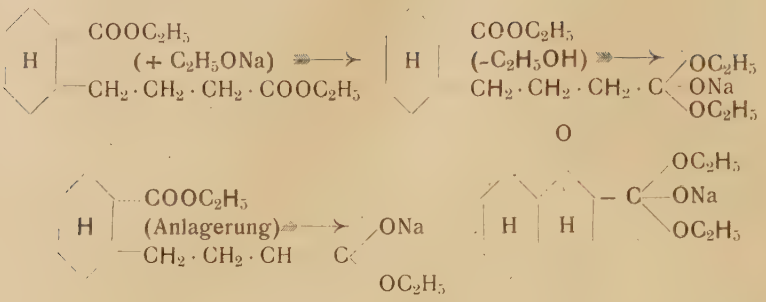


an dessen Doppelbindung sich das zweite Estermolekül anlagert. Eine solche Anlagerung würde im Sinne von Nef oder im Sinne von Scheibler erfolgen können. Formuliert man sie für den speziellen, hier vorliegenden Fall der Dekaloncarbonestersynthese nach Nef, so müßten die zu den Zwischenprodukten führenden primären Reaktionen sich an dem direkt am Kern stehenden Carbäthoxyl abspielen. Dagegen würde bei einer Formulierung nach Scheibler primär das Carbäthoxyl der Seitenkette zu reagieren haben. Denn in den beiden anderen noch denkbaren Fällen würde nicht ein 2-, sondern ein 9-Dekaloncarbonester entstehen müssen, und das ist ja nicht der Fall. Die einzelnen Phasen der Reaktion sind aus dem folgenden Schema zu ersehen.

nach Nef:



nach Scheibler:



Um festzustellen, ob diese Annahmen zu Recht bestehen, wurde cis-Hexahydrophtalester mit Natriumäthylat erwärmt. Dabei trat eine quantitative Umlagerung in den trans-Ester ein, gleichgültig ob das Aethylat im Überschuß oder ob es nur in Spuren zugesetzt wurde. Vielleicht läßt sich diese Reaktion zu einer allgemein anwendbaren Methode ausbauen, stereoisomere Säuren in ihre Isomeren zu überführen, wodurch die bisher übliche Methode der Umlagerung[1]) mit Salzsäure im Bombenrohr umgangen werden könnte.

Einerseits um den dargestellten α-Dekalon-β-carbonester zu studieren, andererseits um vielleicht auf andere Weise doch noch eine cis-Modifikation dieses Esters zu fassen, wurden sowohl cis- wie trans-α-Dekalon mit Oxalester kondensiert, ganz analog der Kondensation von α-Tetralon mit Oxalester. Die entstandenen Diketocarbonester sind ölig. Von beiden wurden mit Anilin Pyrrolidonderivate hergestellt, die sich als miteinander identisch erwiesen. Man kann aber daraus nicht ohne weiteres den Schluß ziehen, daß bereits bei der Oxalesterkondensation eine Umlagerung eingetreten ist und daß es sich beidemal um denselben (trans-) Dekalonoxalester handelt. Denn auch die Oxime und Benzalverbindungen des cis- und trans-α-Dekalons sind miteinander identisch[2]). Bei der Kohlenoxyd-

[1]) v. Baeyer, A. 245, 173 (1888).

[2]) Dissertation Brinkmann, Göttingen 1924.

abspaltung entsteht neben trans-α-Dekalon trans-α-Dekalon-carbonester. Dieser ist unmittelbar nach der Destillation flüssig und von hohem Enolgehalt (40%), verwandelt sich aber im Laufe der Zeit in die bei 76° schmelzende Ketoform, die identisch mit der bei den intramolekularen Esterkondensationen der cis- und trans-Hexahydrophenylbuttercarbonester erhaltenen ist.

Theoretisch leiten sich vom trans-α-Dekalon zwei β-Carbonsäureester ab. Man darf annehmen, daß diese sich über das Enol ins Gleichgewicht zu setzen in der Lage sind, und daß man aus diesem Grunde nur die Kristalle einer Ketoform, nämlich die der stabileren, findet. Eigenartig ist es, daß beim trans-α-Dekalon-β-carbonester eine Ketoform so bevorzugt ist. Es sei darauf hingewiesen, daß der weiter oben beschriebene ganz analog gebaute α-Tetralon-β-carbonester, dem statt des Ringsystems des trans-Dekalons das des Tetralins zu Grunde liegt, zu vollständiger Enolisierung neigt, und daß hier die reine kristalline Enolform erhalten worden war.

Der Konstitutionsbeweis für den α-Dekalon-β-carbonsäureester ergibt sich aus der Keton- und Säurespaltung dieses Acetessigesterderivates. Erstere führt zum trans-α-Dekalon, letztere zur trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure.

Es wurde die Synthese des trans-α-Dekalons durchgeführt und gezeigt, daß eine analoge Synthese des cis-α-Dekalons unmöglich ist. Zusammen mit der Tatsache, daß Hückel das cis-β-Dekalon synthetisch aufgebaut hat, ergibt sich aber trotzdem ein korrekter, wenn auch nicht formvollendeter, synthetischer Beweis der cis-trans-Isomerie des Dekalins. Ihn in der α-Reihe zu vervollständigen, ist nicht möglich, wenigstens nicht wenn man ihn, wie das in dieser Arbeit geschehen ist, durch Aufbau der Ketone aus Dicarbonsäuren zu erbringen sucht; es sei denn, daß man auf eine

Synthese 9-substituierter Dekalone hinausgeht. Der Versuch der Darstellung der dazu nötigen Säuren, z. B. von cis- und trans-2-Methyl-cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure, dürfte sich aber ziemlich schwierig gestalten.

Es bliebe also nur übrig, sich wieder der β-Reihe zuzuwenden und einen anderen Weg zur Darstellung der bisher unbekannten trans-Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure zu suchen. Deren Ringschluß zu einem 2-Dekalon-1-carbonester bzw. 2-Dekalon-3-carbonester würde mühelos gelingen.[1])

Versuche.

α-Tetralon-β-oxalester.

Die Kondensation von α-Tetralon mit Oxalester wurde nach der von Kötz und Blendermann[2]) für die Oxalesterkondensation des 1-Methyl-cyklohexanons-3 gegebenen Vorschrift durchgeführt.

Zu einer auf — 10 bis — 15° abgekühlten Mischung von 122 g α-Tetralon und 117 g Oxalester wird eine —10° kalte Natriumäthylatlösung aus 20 g Natrium und 400 cm³ absolutem Alkohol zutropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt erstarrt gewöhnlich nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank kristallin. Es wird allmählich in eine Mischung aus 2250 g Eis und Wasser und 50 cm³ konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Das sich abscheidende braune Oel kristallisiert alsbald. Nach dem Auftauen des Eises wird rasch abgesogen und mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen. Rohausbeute 90%.

Der so erhaltene α-Tetralon-β-oxalester, der mit Eisenchloridlösung eine tiefrote Farbe zeigt, bildet aus Methyl-

[1]) s. den Nachtrag.

[2]) Kötz, A. 350, 204 (1906) und Blenderman, Dissert. Göttigen 1913, Seite 33.

alkohol umkristallisiert hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 48°.

Analyse: 0,1207 g Sbst.: 0,3023 g CO_2, 0,0607 g H_2O. $C_{14}H_{14}O_4$ ber. C 68,29, H 5,69; gef. C 68,32, H 5,63.

α-Tetralon-β-carbonester.

Der rohe, trockene Ester wird in einem mit Rückflußkühlung versehenen, schräg gestellten Claisen-Kolben im Vakuum auf 190 – 200° Luftbadtemperatur erhitzt. Gewöhnlich setzt die Kohlenoxydabspaltung nicht sofort ein; 4—6 Stunden nach ihrem Beginn ist sie beendet. Nach einem Vorlauf von Tetralon mit etwas Tetralin geht die Hauptfraktion fast konstant bei 187°/18 mm über. Etwa 25% des angewandten Tetralonoxalesters bleiben verharzt im Kolben zurück. Aus der Hauptfraktion, die mit Eisenchlorid eine intensive Blauviolettfärbung gibt, scheiden sich nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank wohlausgebildete große Kristalle ab. Sie sind in Aether oder Ligroin leicht, in Alkohol schwer löslich und schmelzen nach dem Waschen mit eiskaltem Methylalkohol bei 34°. Ausbeuten aus 300 g α-Tetralon: 445 g roher Tetralonoxalester, 228 g kristallisierter Ketocarbonester. Die Kristalle stellen die reine Enolform des α-Tetralon-β-carbonesters dar. Das geht hervor aus der Bromtitation nach K. H. Meyer. Von den beiden von K. H. Meyer angegebenen Methoden der Titrierung von Keto-Enol-Gemischen muß nach neueren Untersuchungen von v. Auwers[1]) die indirekte Methode als nicht einwandfrei angesehen werden. Es wurde also direkt mit alkoholischer Bromlösung titriert.

Analyse: 0,1628 g Sbst.: 0,4274 g CO_2; 0,0950 g H_2O. $C_{13}H_{14}O_3$ ber. C 71,53, H 6,47; gef. C 71,62, H 6,53.

Titration: 0,1264 g Ester verbrauchten 0,0918 g Br_2, ber. 0,0926 g Br_2.

Eine Probe des reinen Enols mit dem Schmelzpunkt 33° wurde in einem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen neun

[1]) v. Auwers, A. 426, 162 (1922).

Min. lang auf 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen und Wiedererstarrenlassen lag der Schmelzpunkt bei 27°. Die Probe wurde während weiterer 20 Min. auf 50° erwärmt und schmolz dann schon bei 22°. Doch war der Schmelzpunkt am nächsten Tag auf 26° gestiegen und lag nach einigen weiteren Tagen wieder bei 32°. Augenscheinlich tritt beim Erwärmen langsame Ketisierung des Enols ein, während bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eine völlige Enolisierung erreicht wird.

Kupfersalz des α-Tetralon-β-carbonesters.

Entsprechend einer Vorschrift von Wislicenus[1]) wurden 2 cm³ des noch flüssigen Ketocarbonesters mit 1 cm³ Alkohol, 1 cm³ Aether und 10 cm³ einer gesättigten Kupferacetatlösung (15 Teile Wasser auf ein 1 Teil des Salzes) längere Zeit geschüttelt. Gleichzeitig wurde, um die bei der Reaktion freiwerdende Essigsäure zu neutralisieren, weniger als die theoretisch erforderliche Menge Natronlauge zugesetzt. Das entstehende Kupfersalz ist schwer löslich in heißem Alkohol. Es fällt aus ihm in charakteristischen gelbgrünen, bei 196° schmelzenden Kristallen aus.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen, die Dieckmann an monocyklischen Ketocarbonestern machte, reagiert der hier vorliegende Ketocarbonester nicht mit Ammoniak. Beim Kochen des Esters mit verdünnter Schwefelsäure tritt in normaler Weise zu α-Tetralon führende Ketonspaltung ein.

α-Tetralon-βcarbonsäure.

Zu 2 g Ester wurden unter Kühlung 25 cm³ 25-prozentige Natronlauge hinzugegeben. Nach einigen Tagen wurde die alkalische Lösung abgegossen und dann angesäuert. Es fiel in geringer Menge eine Säure aus, die nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 93° unter Zersetzung schmolz. Bessere Ausbeuten an Ketocarbonsäure

[1]) W. Wislicenius, B. 31, 3153 (1898).

erzielte man bei Verseifung einer alkoholischen Lösung des Esters mit Bariumhydroxyd und Zersetzung des gebildeten schwer löslichen Bariumsalzes mit verdünnter Salzsäure.

Säurespaltung des α-Tetralon-β-carbonesters.

Die Säurespaltung wurde vergeblich versucht mit methylalkoholischem Kali nach Perkin[1]). Sie gelang ferner nicht mit äthylalkoholischem Kali oder mit Natriumäthylat in den verschiedensten Konzentrionen. Bei allen diesen Versuchen bildete sich im allgemeinen nur α-Tetralon, während faßbare Mengen einer Säure, abgesehen von oben beschriebener freier Ketocarbonsäure, niemals angetroffen wurden. Dagegen war die Spaltung zu erreichen nach Einhorn mit überschüssigem Natrium und Amylalkohol oder besser Cyklohexanol. Zweckmäßig verwendet man hier aber, entsprechend folgender Vorschrift, bedeutend weniger Natrium, als es die Vorschrift von Einhorn[2]) verlangt:

In 75 cm^3 siedendes Cyklohexanol werden 5 g Natrium eingetragen. Hat sich ein erheblicher Teil des Natriums gelöst, so wird eine Lösung von 15 g Ester in 50 g Cyklohexanol zutropfen gelassen, wobei die Temperatur auf 190—200° gehalten wird. Nach vollständiger Lösung des Natriums wird noch einige Zeit gekocht, dann wird unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, die wässrige Schicht abgelassen, zur Vertreibung des überschüssigen Cyklohexanols eingedampft und angesäuert, wobei die Phenyl-butter-o-carbonsäure ausfällt; Ausbeute etwa 3 g. Die rohe Säure wird zur Entfernung der sie begleitenden Säuren zweimal mit Benzol ausgekocht, mehrmals aus Wasser umkristallisiert, und schmilzt dann bei 139—140°.

In der Benzollösung sind die als Nebenprodukte auftretenden Säuren enthalten. Der nach dem Verdampfen

[1]) Perkin, Soc. 121, 1567 (1922).
[2]) Einhorn, A. 286, 266 (1895).

des Benzols hinterbleibende Rückstand wurde mit Wasser — in Wasser sind die vorliegenden Säuren ungewöhnlich schwer löslich — ausgekocht. Durch häufiges Umkristallisieren aus Wasser und wässrigem Methylalkohol konnten drei Fraktionen mit den Schmelzpunkten 188, 120 und 94° erhalten werden.

Säure Schmp. 188° (α-Oxynaphtoësäure).

Diese Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Vermischt man die Säure mit reiner α-Oxynaphtoësäure, so ist kein Schmelzpunktsdepression zu beobachten. Zur Charakterisierung sollte der Methylester dargestellt werden. Derselbe soll nach Schmitt und Burkard[1]) durch mehrstündiges Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure zu erhalten sein. Es konnte aber festgestellt werden, das Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure die α-Oxynaphtoësäure gänzlich unverändert läßt. Ebensowenig entsteht der Aethylester beim Kochen mit äthylalkoholischer Schwefelsäure. Dagegen ist die isomere 2-Oxy-3-naphtoësäure bereits nach 3—4 Stunden vollständig verestert. Der Methylester dieser letzten Säure schmilzt bei 74—76°, wogegen Schmitt und Burkard 76° angeben[1]). Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden Oxynaphtoësäuren steht in Übereinstimmung damit, daß Rosenberg[2]) mit äthylalkoholischer Salzsäure die 2-Oxy-3-naphtoësäure verestern konnte, während Lassar-Cohn[3]) der gleiche Versuch mit der α-Oxynapthoësäure nicht gelang.

Die Veresterung konnte aber auf eine andere Weise erzwungen werden, nämlich durch Behandlung mit Diazomethan. Eine gleichzeitige Verätherung der Oxygruppe bei dem Versuch, die Karboxylgruppe mit Diazomethan zu

---

[1]) Schmitt und Burkard, B. 20, 2700 (1887).
[2]) Rosenberg, B. 25, 3634 (1992).
[3]) Lassar-Cohn, B. 41, 3365 (1908).

verestern, war kaum zu befürchten. Denn Herzig und Pollak[1]) haben nachgewiesen, daß die in Orthostellung zum Karboxyl stehende phenolische Oxygruppe sterisch behindert ist und normalerweise nicht veräthert werden kann. Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch Fischer und Pfeffer[2]) bei einer Untersuchung über die Methylierung der Polyphenolcarbonsäuren.

Der aus α-Oxynaphtoësäure und Diazomethan in der üblichen Weise dargestellte Ester schmilzt bei 78° (Schmitt und Burkard 78°)[3]). Auf die gleiche Art und Weise wurde auch der Methylester der bei der Säurespaltung des Tetraloncarbonesters als Nebenprodukt erhaltenen Säure 188° gewonnen. Die beiden Ester erwiesen sich als identisch.

Außer durch Diazomethan konnte die α-Oxynaphtoësäure auch durch Umsetzung ihres Silbersalzes mit Methyljodid in den Methylester übergeführt werden.

Säure Schmp. 120° (Δ_1 Dihydro-β-naphtoësäure).

Die Säure verhält sich ungesättigt gegen Permanganat. Der Hydrierung in methylalkoholischer Lösung mit Palladium – Tierkohle als Katalysator unterworfen, nimmt sie ein Mol Wasserstoff auf (0,28 g Substanz : 35 cm³ H_2, ber. 36 cm³); die hydrierte Säure schmilzt bei 93–94° und wurde durch Mischschmelzpunkt als Tetrahydro-β-naphtoësäure identifiziert. Eine Mischprobe der Säure 120° mit Δ_1-Dihydro-β-naphtoësäure, die Herr Prof. v. Auwers freundlichst zur Verfügung stellte, zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Analyse: 3,253 mg Subst.: 9,096 mg CO_2; 1,691 mg H_2O.
$C_{11}H_{10}O_2$ ber. C 75,97, H 5,75; gef. C 76,30, H 5,82.

---

1) Herzig und Pollak, M. 25, 505 (1904).
2) Fischer und Pfeffer, A. 389, 200 (1912).
3) Schmitt und Burkard, B. 20, 2700 (1887).

Säureschmp. 94° (Tetrahydro-β-naptoësäure).

Die Säure vom Schmp. 94° erweist sich ebenfalls als gegen Permanganat ungesättigt, nimmt aber bei der Hydrierung praktisch keinen Wasserstoff auf. Sie gleicht in allen ihren Eigenschaften einer durch Spuren Dihydroverbindung verunreinigten Tetrahydro-β-naphtoësäure, wie sie v. Baeyer[1]) und v. Sowinski[2]) beschrieben haben. Nach Baeyer ist der Schmelzpunkt der reinen Säure 96°.

Analyse: 3,223 mg Sbst.: 1,986 mg H_2O; 8,981 mg CO_2.
$C_{11}H_{12}O_2$ ber. C 75,00, H 6,82; gef. C 76,01, H 6,89.

Die neutralen Anteile der Säurespaltung sind im Cyklohexanol enthalten, bei dessen Fraktionierung neben hochsiedenden Kondensationsprodukten eine beträchtliche Menge α-Tetralon erhalten und in Form seines Semicarbazons herausgearbeitet werden konnte. Dieses Semicarbazon bildet schneeweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 226° (Kipping[3]) gibt an: gelbliche Kristalle, Schmelzpunkt 217—220°).

Analyse: (N-Best.) 0,1014 g Sbst.: 18,3 cm^3 N_2 (21°,754 mm)
$C_{17}H_{12}ON_3$ ber. N 20,79; gef. N 20,79.
0,0796 g Sbst.: 0,1900 g CO_2; 0,0454 g H_2O
ber. C 64,81 gef. C 65,10
ber. H 6,02 gef. H 6,38

Hydrierung der α-Oxy-naphtoësäure.

0,57 g Säure nahmen mit 0,3 g Platinmohr in Eisessiglösung während 14 Tagen 150 ccm Wasserstoff auf (ber. für 2 Mol etwa ebensoviel). Die hydrierte Säure vom Schmp. 164—165° gibt Blaufärbung mit Eisenchlorid und bei der Veresterung mit Diazo-methan einen Methylester vom Schmp. 55—57°, in Übereinstimmung mit den Angaben von Schroeter[4]) für die 1,2-Tetral-salizylsäure. Dieselbe

[1]) v. Baeyer, A. 266, 200 (1891).
[2]) v. Sowinski, B. 24, 2354 (1891).
[3]) Kipping und Hill, Soc. 75, 149, 150 (1899).
[4]) Schroeter, A. 426, 158 (1922).

Säure entsteht rasch bei der Hydrierung mit kolloidalem Platin nach Skita: 5 g Oxy-naphtoësäure, 0,5 g Platin-Gelatine-Kolloid in 120 ccm Wasser, 1 g Pt als H_2PtCl_6, 100 ccm Eisessig, 10 ccm HCl nahmen bei 2—3 Atm. innerhalb $^1/_4$ Stde. 1,48 l H_2 auf (ber. 1,2 l).

Hydrierung der 1,2-Tetral-salicylsäure.

1,3 g Säure mit 0,7 g Platinmohr nahmen während etwa drei Wochen 535 cm^3 H_2 auf (ber. 452 für 3 Mol, 608 für 4 Mol.). Nach dem Verdampfen des Eisessigs wurde der ölige Rückstand mit Ligroin ausgekocht; es hinterblieb eine Säure, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 167—168° schmolz und keine Eisenchloridreaktion mehr gab (Oxy-dekalincarbonsäure).

Analyse: 3,155 mg Sbst.: 7,645 mg CO_2; 2,633 mg H_2O.
$C_{11}H_{18}O_3$ ber. C 66,62, H 9,11; gef. C 66,12; H 9,34.

Hydrierung des α-Tetralon-β-carbonesters.

29,5 g kristallisiertes Enol vom Schmelzpunkt 34° und 3,7 g Platin in 150 cm^3 Eisessig wurden drei Wochen lang mit Wasserstoff geschüttelt. Mehrmaliges Aktivieren mit Luft war dabei erforderlich. Die Wasserstoffaufnahme betrug 16 Liter (ber. 14,54 l für 5 Mol.). Der hydrierte Ester war nicht ganz einheitlich, Sdp.$_{25}$ 150—160°. Durch mehrmaliges Fraktionieren ließ sich aber reiner Dekalin-β-carbonester isolieren (Sdp.$_{25}$ 153—157°).

Analyse: 0,1423 g Sbst.: 0,1348 g H_2O 0,3874 g CO_2.
$C_{13}H_{22}O_2$ ber. C 74,22, H 10,55; gef. C 74,27, H 10,60.

$$d\,\frac{23}{4} = 0{,}9986 \qquad n\,\frac{21}{D} = 1{,}47537$$

$$M_D \text{ gef.} = 59{,}21$$
$$M_D \text{ ber.} = 59{,}49$$
$$E\,M_D = -0{,}28$$

Bei der Verseifung des Esters entsteht ein teils öliges, teils kristallines Gemenge von cis- und trans-Dekalin-β-carbonsäuren. Nach den Angaben von Borsche und Lange[1]) wurden diese Säuren über die Chloride in die Amide übergeführt. Aus dem Gemenge der Amide konnten durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zwei Amide kristallin gewonnen werden. Dieselben erwiesen sich durch ihre Schmelzpunkte (165 – 166 bezw. 195°) und Mischschmelzpunkte als identisch mit den beiden von Borsche und Lange erhaltenen Dekalin-β-carbonsäureamiden.

Die höher siedenden Fraktionen des hydrierten Esters geben mit Eisenchlorid schwache Violettfärbung. Bei der Verseifung tritt der charakteristische Geruch nach α-Dekalon auf. Das Dekalon wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt seines Semicarbazons als trans-Keton identifiziert. Die bei der Verseifung dieser letzten Anteile als Hauptprodukt erhaltenen öligen Säuren werden mit Ligroin ausgekocht. Dabei gehen die Dekalincarbonsäuren in Lösung und es hinterbleiben Kristalle, die aus Wasser umkristallisiert bei 198° schmelzen und wohl nur einer 1-Oxydekalin-2-carbonsäure angehören können.

Analyse: 2,849 mg Sbst.: 6,842 mg CO_2; 2,294 mg H_2O
$C_{11}H_{18}O_3$ ber. C 66,62, H 9,11; gef. C 65,53 H 9,01.

Bemerkenswert ist, daß die Alkalisalze der Dekalincarbonsäuren ölig sind und mit Wasser schäumen, also augenscheinlich Seifen sind, wie die Alkalisalze der hochmolekularen Monocarbonsäuren mit offener Kette.

Aethylkaliumsuccinat wurde hergestellt nach Brown und Walker[2]) durch partielle Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters mit Kaliumhydroxyd.

Aethylkaliumphtalat wurde in ähnlicher Weise aus Phtalester gewonnen.

---

[1]) Borsche und Lange, A. 434, 232 (1923).
[2]) Brown und Walker, A. 261, 117 (1891).

Aethylkalium-cis-hexahydrophtalat wurde dargestellt aus cis-Hexahydrophtalsäureanhydrid, aus dem sich beim Kochen mit 1 Mol absolutem Alkohol die freie Estersäure bildete, die durch Pottasche neutralisiert wurde. Das Anhydrid selbst wurde gewonnen durch Destillation der cis-Hexahydrophtalsäure mit Essigsäureanhydrid.

Die für die Elektrolyse angewandte Apparatur war der von Vanzetti und Cappadoro[1]) angegebenen nachgebildet. Ihre Brauchbarkeit wurde durch einen Vorversuch mit Aethylkaliumsuccinat allein erwiesen, wobei in normaler Ausbeute Adipinester entstand. Die Elektrolysen eines Gemisches von Aethylkaliumsuccinat und Aethylkaliumphtalat oder -hexahydrophtalat, oder Aethylkaliumhexhydrophtalat alleine ergaben auch bei fünfstündiger Dauer niemals faßbare Mengen neutraler Produkte. Bei den verschiedenen Versuchen wurde die Temperatur auf 35—40° gehalten; die Konzentrationen waren so gewählt, daß auf ein Teil Estersalz $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Teile Wasser kamen. Der Anodenraum faßte 50 cm^3 einer solchen Lösung. Die Kathodenflüssigkeit war 30-prozentige Pottaschelösung. Die Stromstärke betrug im allgemeinen 3 Amp., die Spannung 10—15 Volt. Auch blieb der Erfolg negativ, wenn zwecks besserer Durchmischung in die Kathoden- und Anodenflüssigkeit Wasserstoff und Kohlendioxyd eingeleitet wurden. Es resultierten stets die freien Estersäuren. Ferner verlief eine ohne Diaphragma vorgenommene Elektrolyse von Aethylkaliumhexahydrophtalat unter sonst gleichen Bedingungen ergebnislos.

Die zu diesen Versuchen benötigte cis-Hexahydrophtalsäure wurde durch Hydrierung nach Willstätter[2]) aus Phtalsäure, die vorher dreimal aus Wasser und unter Verwendung von Tierkohle umkristallisiert worden war, gewonnen. Z. B. wurde so verfahren, daß 30 g Phtalsäure in 150—200 cm^3

[1]) Vanzetti und Cappadoro, R. A. L. 12, 209 (1903) und G. 34, 154 [1904].

[2]) Willstätter, B. 51, 776 (1918).

Eisessig gelöst bezw. suspendiert und mit 2 g Platinmohr in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt wurden. Die Aufnahme betrug anfangs 1 Liter pro Stunde und ging später auf 400 cm^3/Stunde herunter. Mit demselben Katalysator ließen sich nach dem jedesmaligen Aktivieren mit Luft weitere Phtalsäuremengen hydrieren, bis er nach der Hydrierung von 150 g nahezu erschöpft war.

Hydrierung von
γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure.

1. nach Willstätter mit Platinmohr und Eisessig.

22,8 g mehrmals aus Wasser mit Tierkohle umkristallisierte γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure (Schmp. 139–140°) wurden in 150 cm^3 Eisessig suspendiert und mit 2,5 g Platinmohr bei 18° der Hydrierung unterworfen. Die Wasserstoffaufnahme betrug 7,9 l (ber. 7,7 l) und kam nach 35 Std. zum Stillstand. Zum Vertreiben des Eisessigs wurde das Hydrierungsprodukt dreimal mit Wasser eingedampft. Es hinterblieb ein zähes Oel, das erst nach längerer Zeit durch Reiben kristallin wurde, Schmp. 81–88°. Das Umkristallisieren gelingt aus Wasser und Aceton, doch fällt die Säure dabei stets ölig aus und muß geimpft werden. Der Schmelzpunkt konnte auf diese Weise auf 91–94° getrieben werden.

2. Hydrierung nach Skita mit kolloidalem Platin und Gummiarabicum als Schutzkolloid.

Bereitung des Katalysators: 10 cm^3 einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure entsprechend 1 g Platin, 7 g Gummi-arabicum gelöst in 70 cm^3 heißem Wasser, und 25 cm^3 einer 0,5 prozentigen Hydrazinhydratlösung werden zusammengegossen, unter Umrühren aufgekocht und dann auf $\pm 0 - +5^0$ abgekühlt. Nach Hinzufügen von 15 bis 20 cm^3 10prozentiger Sodalösung (soviel, daß die Flüssig-

keit deutlich alkalisch reagiert), wird das Ganze unter ständigem Schwenken und Umrühren während einer Stunde allmählich bis auf 70 – 80° erwärmt und dann 5 Min. lang gekocht. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit zur völligen Reduktion noch 10 Min. lang in einer Ente mit Wasserstoff geschüttelt. Diesem Katalysator wurden 15 cm^3 Platinchlorwasserstoffsäurelösung (= 1,5 g Pt), 18,9 g γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure und 5 cm^3 konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die Hydrierung wurde bei 40 – 50° und 2,8 Atmosphären Überdruck vorgenommen. Sie war nach $1^1/_2$ Stunde beendet, wie die Absorptionskurve zeigt. Das Platin war völlig ausgeflockt und konnte von der Lösung leicht getrennt werden; die Lösung wurde, wie oben angegeben, verarbeitet. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure lag zunächst bei 87 – 92°, und konnte durch Umkristallisieren auf 91 – 94° gebracht werden. Diese Säure zeigte mit der nach Willstätter dargestellten Säure gemischt, keine Erniedrigung des Schmelzpunkts.

Analyse: 3,179 mg Sbst.: 7,246 mg CO_2, 2,455 mg H_2O. $C_{11}H_{18}O_4$ ber. C 61,65, H 8,47; gef. C 62,19, H 8,64.

Umlagerung der cis-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure in die trans-Form.

15,6 g cis-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure wurden in 4 Portionen mit je 5 – 7 cm^3 konzentrierter Salzsäure im Bombenrohre eingeschmolzen und fünf Stunden lang auf 200° erwärmt. Das Reaktionsprodukt war zum Teil verkohlt. Nach Vertreiben der Salzsäure wurde es mit wässriger Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern dieser Lösung fiel die trans-Cyklohexan-1,-butter-2-carbonsäure öligaus; sie wurde durch Anreiben mit Aceton zum Kristallisieren gebracht. Der Schmelzpunkt lag anfangs bei 75 – 84°; er wurde wie bei der cis-Säure durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton und Wasser auf 91 – 93° gebracht. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem cis-Isomeren (Schmp. 90,5 – 94°) lag bei 79 – 83°, mithin sind die durch katalytische

Hydrierung erhaltene und die mit Salzsäure behandelte Säure verschieden. Diese Verschiedenheit geht auch aus der Bildung verschiedener Derivate hervor.

Anilinderivate der cis-Säure.

1,5 g cis-Säure wurden mit 4 cm^3 frisch destilliertem Anilin anderthalb Stunden lang im Oelbade auf 180–190° erhitzt. Nach dem Abblasen des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf wurden aus dem Rückstand mit warmer Sodalösung die sauren Anteile herausgeholt. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt ein Oel aus, das in Aceton löslich ist und bei vorsichtigem Versetzen mit Wasser kristallin ausfällt. Nach Kochen der acetonischen Lösung mit Tierkohle und nach mehrmaligem Umfällen mit Wasser liegt der Schmp. bei 125°. Die Verbrennung zeigt, daß es sich um das Monoanilid der cis-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure handelt:

Analyse: 3,872 mg Sbst.: 0,175 cm^3 N_2 (20°,748 mm). $C_{17}H_{23}O_3N$ ber. 4,85% N; gef. 5,18% N.

Die in Soda unlöslichen Anteile wurden mehrmals aus Aceton und Wasser umkristallisiert; sie schmelzen nicht ganz unverändert zwischen 196–201°.

Die Analyse ergibt, daß es sich um das Dianilid der Säure handelt.

Analyse: 4,055 mg; Sbst.: 0,272 cm^3 N_2 (20°/749 mm). $C_{23}H_{28}O_2N_2$ ber. 7,69% N; gef. 7,71% N.

Anilinderivate der trans-Säure.

1,2 g trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure wurden mit 3,2 cm^3 Anilin zwei Stunden lang im Oelbade auf 180–190° erwärmt. Der nach dem Abblasen des Anilins hinterbleibende Rückstand ist zum Teil kristallin (Schmp. 147°). Er wird wie bei der Darstellung der Anilide der cis-Säure mit Soda in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegt.

Der saure Anteil schmilzt nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Methylalkohol und Wasser bei 152° und erweist sich nach der Analyse als Monoanilid.

Analyse: 3,188 mg; Sbst.: 0,143 cm^3 N_2 (17°/749 mm).
$C_{17}H_{23}O_3N$ ber. 4,85% N gef. 5,18% N.
0,1230 g Sbst.: 0,0912 g H_2O, 0,3186 g CO_2.
ber. C 70,54, H 8,02; gef. C 70,64, H 8,30.

Der neutrale Anteil schmilzt nach gleicher Behandlungsweise bei 210—213° und erweist sich als Dianilid der trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem Dianilid der cis-Säure (Schmp. 196—210°) lag bei 187—195°.

Analyse: 3,614 mg; Sbst.: 0,250 cm^3 N_2 (23°/748 mm)
$C_{23}H_{28}O_2N_2$ ber. 7,69% N; gef. 7,64% N.

cis-Cyklohexan-1-propion-2-carbonsäurediäthylester.

4,4 g cis-Cyklohexan-1-propion-2-carbonsäure wurden mit 36 cm^3 Alkohol und 1,3 cm^3 Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Weitere Verarbeitung erfolgte wie beim Hexahydrophtalester.[1]) Die Destillation unter vermindertem Druck ergab eine Hauptfraktion von 3,8 g, mit dem konstanten Siedepunkt 176°/21 mm. Die Konstanten dieses Diäthylesters sind folgende:

$$d\,\frac{20,5}{4} = 1,0300; \qquad n\,\frac{20,5}{D} = 1,45677.$$

Daraus berechnet sich die Molekularrefraktion zu

$M_D = 67,711$
ber. $= 67,957$
$EM_D' = -0,246.$ $E\Sigma_D = -0,10.$

[1]) s. w. u.

cis-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäurediäthylester.

20 g cis-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure wurden mit 160 cm³ Alkohol und 6 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden lang auf dem Wasserbade und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bei der Vakuumdestillation wurde zunächst ein Vorlauf von 4,8 g aufgefangen. Die Hauptmenge, 18 g, ging bei 185° und 18 mm über. Konstanten:

$$d_4^{20,8} = 1{,}0175; \qquad n_D^{19,7} = 1{,}45687.$$

$$M_D = 72{,}232$$
$$\text{ber.} = 72{,}575$$
$$EM_D = -0{,}343. \quad E\Sigma_D = -0{,}13$$

trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbondiäthylester.

9 g trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure wurden mit 72 cm³ absolutem Alkohol und 2,7 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Vakuumdestillation ergab nach einem Vorlauf von 2 g eine Hauptfraktion von 8,5 g bei 188°/21 mm. Konstanten:

$$d_4^{20^0} = 1{,}0118; \qquad n_D^{19,7} = 1{,}45537.$$

$$M_D = 72{,}490$$
$$\text{ber.} = 72{,}575$$
$$EM_D = -0{,}085; \quad E\Sigma_D = -0{,}03.$$

Hexahydro-α-hydrindon durch Esterkondensation des cis-Cyklohexan-1-propion-2-carbonsäureesters.

Natriumalkoholat aus 0,35 g Na und 4,7 cm³ absolutem Alkohol wurde mit 3,5 cm³ des Esters vier Stunden lang

erwärmt. Das Reaktionsprodukt erstarrte nach kurzer Zeit; eine Probe gab nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure mit Eisenchlorid Violettfärbung. Nach Behandeln mit Alkohol, Aether, etwas Wasser hinterblieb ein schneeweißes Na-Salz, das einen Schmelzpunkt von 135—138° zeigte. Eine Probe des Salzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Dabei machte sich Ketongeruch bemerkbar. Die Lösung wurde ausgeäthert und das Keton mit Semicarbazidmischung als Semicarbazon ausgefällt. Dieses besaß einen Schmelzpunkt von 200—210°. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem Semicarbazon des Hexahydro-α-hydrindons, das aus der Cyklohexan-1-propion-2-carbonsäure durch Destillation mit Essigsäureanhydrid gewonnen worden war (Schmp. 205—215°) lag bei 205—215°. Die beiden Ketone sind also identisch und damit ist sichergestellt, daß die Esterkondensation zu einem Hexahydro-α-hydrindon-β-carbonester geführt hat.

Dekaloncarbonsäureester durch Esterkondensation des cis-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäureesters.

0,4 g Natrium wurden in 5,4 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und mit 4,8 g Ester vier Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt erstarrte beim Erkalten. Die Kristalle wurden abgesogen und auf dem Filter erst mit wenig Methylalkohol, dann mit Aether gewaschen. Der Schmelzpunkt dieses Natriumsalzes liegt unterhalb 100°. Das Salz wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das entstandene Oel mit Aether aufgenommen. Der nach Verdunsten des Aethers hinterbleibende gelblich-ölige Rückstand gab mit Eisenchlorid starke Enolreaktion und erstarrte alsbald zu charakteristischen nadelförmigen Kristallen, die aus niedrig siedendem Petroläther mehrfach umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 76° zeigten. Diese Kristalle sind nun reine Ketoform des

Dekaloncarbonesters. Sie verhalten sich völlig gesättigt gegen Tetranitromethan und zeigen mit Eisenchlorid nicht die Spur einer Blaufärbung. Erwärmt man sie aber kurze Zeit auf dem Wasserbade, so tritt augenscheinlich schon Enolisation ein, denn jetzt ist bei Zusatz von Eisenchloridlösung deutlich eine Blaufärbung zu bemerken.

Dekalon-carbonsäureester durch Esterkondensation des trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäureesters.

2 g Ester wurden zusammen mit aus 0,18 g Na und 2,5 cm^3 absolutem Alkohol bereitetem Natriumäthylat vier Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Aufarbeitung war die gleiche wie beim vorigen Versuch. Sie führte zu denselben charakteristischen Kristallen, die bei 76° schmelzen. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit den bei der Esterkondensation des cis-Esters erhaltenen zeigte keine Depression.

Analyse: 0,0655 g Sbst.: 0,1661 g CO_2; 0,0520 g H_2O. $C_{13}H_{20}O_3$ ber. C 69,59 H 8,99; gef. C 69,4. H 8,90.

Phenyl-pyrazolon des kristallisierten Dekaloncarbonesters.

Zu 0,3 g krist. Ketoform wurden 0,15 g Phenylhydrazin gegeben. Das verflüssigte Gemisch begann nach kurzer Zeit Kristalle abzuscheiden und wurde bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade völlig kristallin. Die Kristalle wurden mit Aether gewaschen und schmolzen dann, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 199–200°.

Phenylpyrazolon aus flüssig gebliebenen Anteilen.

Zu 0,3 g flüssigem Ketocarbonester wurden 0,15 g Phenylhydrazin gegeben. Alsbald trübte sich die Flüssigkeit durch Abscheiden von Wasser, aber Kristallisation fand

auch nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nur sehr unvollkommen statt; das meiste blieb ölig, das kristallisierte Produkt ist mit dem oben beschriebenen identisch.

Analyse: 3,111 mg Sbst.: 0,276 cm^3 N_2 (18,5°, 744 mm) $C_{17}H_{20}ON_2$ ber. N 10,40; gef. N 10,41.

cis-α-Dekalol (Schmp. 93°) durch katalytsche Hydrierung von α-Tetralol mit Platinmohr nach Willstätter.

25 g ar-α-Tetralol und 3 g Platinmohr in 100 cm^3 Eisessig wurden mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption betrug zuerst 800 cm^3/Stunde. Sie ließ später nach, so daß die Dauer der Hydrierung etwa eine Woche betrug. Die Gesamtwasserstoffaufnahme belief sich auf 11,8 Liter (theoret. 11,25 Liter). Während des Verlaufs der Hydrierung mußte mehrmals mit Luft aktiviert werden.

Das gebildete cis-α-Dekalol wurde nach Vertreiben des Eisessigs mehrmals aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert, bis es einen Schmelzpunkt von 93° aufwies.

cis-α-Dekalol (Schmp. 93°) durch katalytische Hydrierung von ar-Tetralol mit kolloidalem Platin nach Skita.

Bereitung des Katalysators. 20 cm^3 einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 2 g Platin), verdünnt auf 100 cm^3, ferner eine Auflösung von 15 g Gummi arabicum in 100 cm^3 Wasser und 50 cm^3 einer 0,5 prozentigen Hydrazinhydratlösung werden zusammen unter Umrühren aufgekocht. Nach dem Abkühlen auf $\pm 0 - +5°$ werden 30 – 40 cm^3 10-prozentige Sodalösung hinzugefügt, so daß das Ganze deutlich alkalisch reagiert. Die Flüssigkeit wird dann im Verlaufe einer Stunde unter ständigem Schwenken allmählich auf 70—80° erwärmt und dann noch 5 Minuten lang gekocht. Der so bereitete Katalysator wird nach dem

Erkalten in eine Ente gefüllt und zur völligen Reduktion des Platins 10 Minuten lang mit Wasserstoff geschüttelt.

Dieser Katalysator wurde zusammen mit 80 g ar-α-Tetralol und 30 cm^3 Platinchlorwasserstoffsäurelösung (entsprechend 3 g Platin) in das Hydrierungsgefäß gebracht. Die Hydrierung wurde bei einer Temperatur von 50^0 und 2,5 - 3 Atm. Überdruck durchgeführt. Der Wasserstoff wurde anfänglich mit einer Geschwindigkeit von 10 Liter/Stunde aufgenommen. Nach 8 Stunden und nach einer Absorption von 35 Litern Wasserstoff (theoretisch 36 Liter) war die Hydrierung beendet. Der Inhalt des Hydrierungsgefäßes wurde alkalisch gemacht, um etwa unverändertes Tetralol zurückzuhalten und dann einer fraktionierten Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei flockte das Platin völlig aus und konnte später leicht abgetrennt werden. Die Destillate waren teils ölig, teils fest. Die öligen Anteile enthielten viel Dekalin. Aus den festen Anteilen wurden durch Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther 25 g des cis-α-Dekalols gewonnen. Mit der Zeit kristallierte aus den flüssig gebliebenen Anteilen noch eine weitere Menge aus.

cis-α-Dekalon. 62 g cis-α-Dekalol wurden in 120 cm^3 Eisessig gelöst und in drei Portionen mit je 10 g Chromsäure oxydiert, wobei jede Erwärmung sorgfältig vermieden wurde, um eine Umlagerung in der sauren Lösung zu verhindern. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Keton abgetrennt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Das cis-α-Dekalon destillierte konstant bei 124^0, 22 mm; Ausbeute 44,5 g.

trans-α-Dekalon wurde durch Oxydation eines technischen Perhydro-α-naphtols der Firma Riedel gewonnen und über die Bisulfitverbindung gereinigt.

Kondensation von cis-α-Dekalon mit Oxalester.

Die Arbeitsweise entspricht der weiter oben für die Kondensation von α-Tetralon mit Oxalester beschriebenen. In der dort angegebenen Weise wurden 44,5 g cis-α-Dekalon mit 41 g Oxalester durch 7 g Natrium in 140 cm^3 absolutem Alkohol kondensiert. Die gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit war nach zwölfstündigem Stehen nicht kristallisiert. Sie wurde langsam in eine Mischung von 1 kg Eiswasser mit 17,5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Dabei fiel ein gelbliches dickflüssiges Oel aus, das abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Das Oel ergab mit Eisenchlorid die für α-γ-Diketocarbonester charakteristische intensive Rotfärbung. Die Kohlenoxydabspaltung verlief normal. Bei der Vakuumdestillation ging zunächst zwischen 106 und 140° ein Vorlauf von 14 g über, der zum großen Teil aus trans-α-Dekalon bestand. Zwischen 163°/23 mm und 174°/25 mm destillierte eine Flüssigkeit über, die durch Eisenchlorid stark blau-violett gefärbt wurde. Die letzte Fraktion bestand aus einigen Gramm einer äußerst zähen, dickflüssigen Masse, die alsbald kristallisierte. Die Hauptfraktion zeigte bei nochmaliger Destillation den Siedepunkt 171 – 172°/18 mm. Aus ihr schieden sich bei Zimmertemperatur allmählich, schneller in der Kälte, die charakteristischen Kristalle des Dekaloncarbonesters aus, die durch Umkristallisieren auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden konnten, und die in Mischung mit dem durch Esterkondensation erhaltenen kristallinen Dekaloncarbonester keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben.

Kondensation von trans-α-Dekalon mit Oxalester.

33 g trans-α-Dekalon und 30,5 g Oxalester wurden wie beim letzten Versuch zur Kondensation gebracht unter An-

wendung von Natriumäthylat aus 5,3 g Natrium und 105 cm^3 Aethylalkohol. Die Weiterverarbeitung wurde wie oben vorgenommen. Das Verhalten des Dekalonoxalesters und des Dekalon-carbonesters gegen Eisenchlorid war wie dort. Die Destillation ergab einen Vorlauf von trans-α-Dekalon und als Hauptfraktion 16,5 g desselben Dekalon-carbonesters, der bereits auf den beschriebenen anderen Wegen erhalten worden war.

Pyrrolidonderivate der aus cis- und trans-Dekalon erhaltenen Dekalonoxalester[1]).

1 g des aus trans-α-Dekalon erhaltenen Diketoesters und 0,25 g Anilin wurden zusammen eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde beim Erkalten kristallin und schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 216 - 217°.

0,4 g des aus cis-α-Dekalon erhaltenen Diketoesters wurden entsprechend mit 0,1 g Anilin kondensiert. Das in der gleichen Weise behandelte Reaktionsprodukt schmolz bei 215°. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe beider Derivate lag bei 215 – 216°, also sind beide identisch.

Analyse: 4,310 mg Sbst.: 0,291 cm^3 N_2 (17°, 746 mm). $C_{24}H_{24}ON_2$ ber. N 7,86; gef. N 7,80.

Konstitutionsbeweis für den auf verschiedenem Wege gewonnenen trans-α-Dekalon-β-carbonester.

1. durch Ketonspaltung. 0,5 g des kristallisierten Esters wurden während ¾ Std. der Einwirkung von 5-prozentiger Kalilauge[2]) bei Wasserbadtemperatur ausgesetzt. Das Keton wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Es ist

[1]) Nach Kötz und Hesse, A. 342, 319 (1905).

[2]) Die Ketonspaltung konnte nicht nach der üblichen Vorschrift von Dieckmann mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen werden, da ja die Säure etwa gebildetes cis-Keton umlagern würde.

leichter als Wasser und erstarrt alsbald. Der Schmelzpunkt liegt bei 31 – 33°. Es handelt sich also um trans-α-Dekalon.

2. Durch Säurespaltung. Mit methylalkoholischem Kali nach Dieckmann ließ sich beim Dekalon-carbonester eine Säurespaltung nicht bewerkstelligen. Die Behandlung mit diesem Agens ergab lediglich Ketonspaltung und führte zum trans-α-Dekalon. Es wurde darum wieder auf die früher am Tetraloncarbonester mit Erfolg erprobte Methode der Säurespaltung mit Natriumcyklohexanolat zurückgegriffen. 1 g Natrium wurde in 15 cm^3 siedendem Cyklohexanol fast ganz in Lösung gebracht. Dazu wurde eine Lösung von 3 g Dekaloncarbonester in 10 cm^3 Cyklohexanol langsam zutropfen gelassen und dann die Temperatur noch $^1/_2$ Stunde auf 170 – 180° belassen. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich in Wasser gegossen, die wässrige Lösung abgetrennt und zwecks Vertreibens überschüssigen Cyklohexanols einige Zeit gekocht. Beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte fiel ein Oel aus, das beim Impfen mit trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure erstarrte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton und Wasser schmolzen die Kristalle bei 90 – 93°. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit reiner cis-Säure (Schmp. 91—93°) lag bei 80 – 90°, der einer Mischprobe mit reiner trans-Säure (Schmp. 92 – 94°) bei 92 – 94°. Das Produkt der Säurespaltung ist also die trans-Cyklohexan-1-butter-2-carbonsäure.

Bestimmung des Enolgehalts des frisch destillierten Ketocarbonesters.

1. Durch Brom-Titration nach K.H. Meyer (mittels alkoholischer Bromlösung.) 0,0716 g Ester verbrauchten 2,2 cm^3 Bromlösung = 0,0204 g Br. (10 cm^3 dieser Br_2-Lösung verbrauchten 11,85 cm^3 Thiosulfatlösung (Faktor 0,98) = 11,6 cm^3 der Br_2-Lösung 2,2.11,6.0,008 g = 0,0204 g Br).

0,0716 g reines Enol würden brauchen $\frac{0{,}0716 \cdot 160}{224{,}2} =$ 0,0512 g Br.; also ist der Enolgehalt $\frac{0{,}0204}{0{,}0512} \cdot 100 =$ 40% Enol.

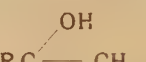
2. Durch die optische Methode. Der frisch destillierte Ester zeigte folgende Konstanten:

$$d\,\frac{18{,}5}{4} = 1{,}0692; \qquad n\,\frac{18{,}5}{D} = 1{,}49064.$$

daraus $M_D = 60{,}680$.

Aus diesen Werten der Molekularrefraktion des Keto-Enol-Gemisches kann man seine Zusammensetzung berechnen, wenn die Molekularrefraktion des reinen Enols und der reinen Ketoform bekannt ist. Die Molekularrefraktion der Ketoform ergibt sich in der üblichen Weise durch Summation der Atomrefraktionen. Der Wert für die Enolform kann dagegen nicht ohne weiteres auf diese Weise berechnet werden, weil das Enol eine Doppelbindung konjugiert zum Carbonylsauerstoff der Estergruppe enthält; und konjugierte Systeme weisen Exaltationen auf, die bei verschiedenen Typen von Verbindungen verschieden groß sind. Bei analog gebauten Stoffen drückt sich aber in diesem über den berechneten Wert der Molekularrefraktion überschießenden Betrag die Eigenheit der betreffenden Atomgruppierung nicht quantitativ aus. Denn der Einfluß eines solchen Atomkomplexes, der nur einen kleinen Teil des Gesamtmoleküls ausmacht, bewirkt die Erhöhung des Quotienten $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ um einen Wert, der bei Verbindungen desselben Typs gleich ausfallen muß. In der Molekularrefraktion erscheint dieser mit dem Molekulargewicht multipliziert als molekulare Exaltation. Aus diesem Grunde müssen analog gebaute Verbindungen mit verschiedenem Molekulargewicht auch eine verschiedene molekulare Exaltation aufweisen. Als brauchbares Maß der Exaltation haben darum v. Auwers und

Eisenlohr[1]) den Begriff der spezifischen Exaltation eingeführt. Die spezifische Exaltation ergibt sich aus der molekularen durch Division mit dem Molekulargewicht, ist deshalb von letzterem unabhängig und erfüllt auch die Bedingung, für Verbindungen vom gleichen Typus konstant zu sein. Das gilt auch für die Enole, die Auwers[2]) auf ihre spezifische Exaltation hin untersucht hat. Nach ihm ist der Normalwert der spezifischen Exaltation für eine Atomgruppierung



wie sie beim Dekaloncarbonester vorliegt, $E\Sigma_D = +0{,}93$. Der theoretische Wert der Molekularrefraktion für die Enolform des Dekaloncarbonesters, der sich aus den Atomfraktionen zu 60,54 berechnet, muß also um die mit dem hundertsten Teil des Molekulargewichtes (224,2) multiplizierte spezifische Exaltation[3]) noch erhöht werden; er ergibt sich also zu $60{,}54 + 2{,}242 \cdot 0{,}93 = 62{,}62$. Für die Ketoform berechnet sich $M_D = 59{,}50$. Aus diesen beiden Werten und dem beobachteten 60,68 folgt der Enolgehalt durch einfache Proportionsrechnung:

$$(62{,}62 - 59{,}50) : (60{,}68 - 59{,}50) = 100 : x$$
$$3{,}12 : 1{,}18 = 100 : x$$

zu $x = 38\,\%$.

cis-Hexahydrophtal-säure-ester. 15 g cis-Hexahydrophtalsäure, 140 cm³ Alkohol und 5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure wurden vier Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Die nach Abdestillieren des Alkohols hinterbleibende Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter erst mit Sodalösung, dann mit Wasser und schließlich mit Chlorcalciumlösung behandelt, mit Chlorcalcium getrocknet und einer Vakuumdestillation unterworfen. Der Ester ging bei 145°/21 mm über. Um sicher zu gehen,

[1]) v. Auwers u. Eisenlohr, B. 43, 809 (1910).
[2]) v. Auwers, A. 426, 161 (1922). 415, 169 (1918).
[3]) v. Auwers, A. 426, 213 (1922).

daß reiner cis-Ester vorlag, wurden die Konstanten bestimmt: $d_4^{13,6} = 1{,}0598$; $n_D^{13,9} = 1{,}45509$. Auwers[1]) gibt folgende Werte an: $d_4^{13,9} = 1{,}0595$; $n_{He}^{13,9} = 1{,}45540$.

Kaliumsalz des Hexahydrophtal-säure-esters. Das Kaliumsalz wurde dargestellt nach der von Scheibler[2]) für die Bereitung von Kaliumesterenolaten gegebenen Vorschrift. 1,9 g reines Kalium wurden in einem 500 cm³ -Rundkolben unter absolutem Toluol durch Schütteln zerstäubt. Das Kalium wurde dann zweimal mit absolutem Aether gewaschen und mit 35 cm³ absolutem Aether überschichtet. Der Kolben wurde nun mit Kühler und Tropftrichter versehen, und es wurde bis zum schwachen Sieden des Aethers erhitzt. Nach Fortnahme der Wärmequelle wurden durch den Tropftrichter 11,4 g cis-Hexahydrophtalsäurediäthylester in 20 cm³ Aether gerade so langsam zugegeben, daß der Aether immer im schwachen Sieden blieb. Es setzte eine schwache Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit nahm erst eine gelbe, dann eine blaugraue Farbe an. Nach beendeter Zugabe wurde noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, sodaß die ganze Reaktion etwa $^3/_4$ Stunde beanspruchte. Nach dem Erkalten hatte sich das Kaliumsalz als gelbe, kristalline Verbindung abgeschieden, die nach 2 stündigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde.

trans-Hexahydrophtalsäurediäthylester. Der entstandene Ester wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Chlorcalciumlösung getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Ester im Vakuum destilliert. Während dieser Operation bereits schieden sich im Kolben Kristalle ab, die sofort den richtigen Schmelzpunkt der trans-Hexahydrophtalsäure zeigten (215—216°). Das Destillat wurde mit wässriger Natronlauge

[1]) v. Auwers, B. 57, 438 (1924).
[2]) Scheibler u. Voss, B. 53, 389 (1920).

verseift. Auch hier ergab sich sofort reine trans-Säure vom Schmelzpunkt 215 – 216°. In beiden Fällen wurde durch Eindampfen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade das Anhydrid der trans-Hexahydrophtalsäure erhalten, das sofort den richtigen Schmelzpunkt (140°) besaß (cis-Anhydrid schmilzt bei 32°.)

Umlagerung von cis-1-Hexahydrophtalsäure-ester in trans-Hexahydrophtalsäure-ester durch Natriumäthylat.

1. 2 g cis-Hexahydrophtalester wurden mit reiner Natriumäthylatlösung aus 2 g Natrium in 28 cm³ absolutem Alkohol während $3^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade verseift. Die beim Ansäuern ausfallende Säure zeigte sofort den der trans-Hexahydrophtalsäure zukommenden Schmelzpunkt von 215 – 216° und wurde als solche durch das mit Essigsäureanhydrid beim Erwärmen entstehende Anhydrid (Schmp. 140°) identifiziert.

2. 15 g reiner cis-Ester wurden mit Natriumäthylat aus 0,15 g Natrium und 2 cm³ Alkohol ($^1/_{10}$ der für einen Mol Ester berechneten Menge) eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Waschen mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und konzentrierter Chlorcalciumlösung wurde der Ester im Vakuum destilliert. Er wies dann folgende Konstanten auf:

$$d\,\frac{13{,}1}{4} = 1{,}0471;\quad n\,\frac{13{,}8}{D} = 1{,}45219;$$

v. Auwers[1]) gibt für trans-Hexahydrophtalester an:

$$d\,\frac{14{,}4}{4} = 1{,}0449;\quad n\,\frac{14{,}4}{He} = 1{,}45235$$

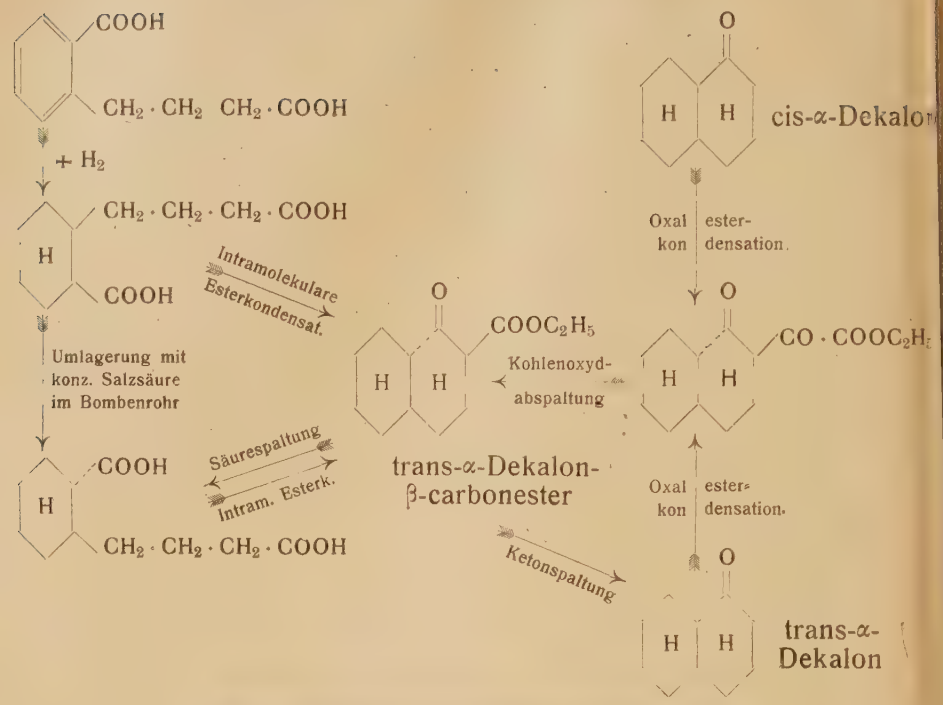
oder auf die obigen Temperaturen umgerechnet:

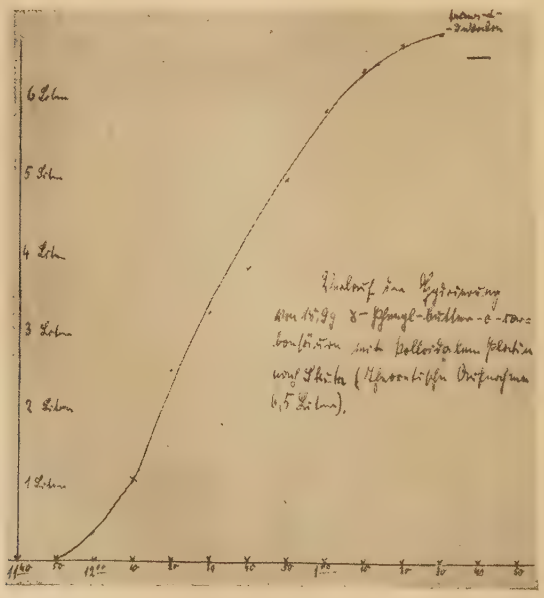
$$d\,\frac{13{,}1}{4} = 1{,}0464;\quad n\,\frac{13{,}8}{He} = 1{,}45262.$$

Die Unterschiede liegen innerhalb der Versuchsfehler, mithin ist auch hier die Umlagerung praktisch eine vollständige. Die Verseifung des Kolbenrückstandes ergab ebenfalls reine trans-Hexahydrophtalsäure.

[1]) v. Auwers, B. 57, 438 (1924).

Schema der Reaktionen.





Hydrierungskurve der γ-Phenyl-butter-o-carbonsäure (S. 39).

Nachtrag.

Vor kurzem[1]) erschien eine Arbeit von Eisenlohr und Polenske[2]). Sie steht zum Teil in schroffem Widerspruch zu Anschauungen, die in dieser Dissertationsschrift ausführlich erörtert und grundsätzlich anerkannt werden. Weil bei Polymethylen-carbonsäuren, deren Carboxyle durch je eine oder mehrere Methylengruppen vom Ring getrennt sind, eine Ueberführung in das andere Stereoisomere noch nie hat erzielt werden können, so wird angenommen, daß die Ansichten von Aschan[3]) und Mohr[4]) betreffs des Mechanismus der Umlagerung stereoisomerer Dicarbonsäuren zu gelten haben und daß diese Umlagerung unter Anwendung bisher bekannter Methoden unmöglich ist. Hückel[5]) versuchte, wie weiter oben dargelegt, die trans-Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure aus der zugehörigen cis-Säure zu gewinnen. Die Umlagerung gelang durch 4 stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 200° nicht. Umso auffallender scheint die Angabe von Eisenlohr und Polenske[6]), die auf diese Weise genannte cis-Säure in die trans-Form überführt haben wollen.

Der Versuch wurde noch einmal wiederholt und festgestellt, daß auch nach 8 Stunden (entsprechend der Arbeitsweise von Eisenlohr und Polenske) die cis-Säure gänzlich unverändert ist.

Die hier zutage getretenen Widersprüche konnten nur durch eine einwandfreie Synthese der fraglichen trans-Säure

---

[1]) Nach Fertigstellung vorl. Arbeit.
[2]) Eisenlohr und Polenske, B. 57, 1639 (1924)
[3]) Aschan, A. 387, 16 (1912).
[4]) Mohr, J. pr. (2) 85, 334 (1912).
[5]) Hückel, a.a.O. Seite 9.
[6]) Eisenlohr und Polenske, a.a.O. 1643.

geklärt werden. Aussicht auf einen Erfolg in dieser Richtung schien die Kondensation von trans-β-Dekalon mit Oxalester zu bieten. Diese Kondensation könnte zu vier verschiedenen α,-γ-Diketocarbonestern führen, und würde nach der Kohlenoxydabspaltung vier verschiedene β-Ketocarbonester und zwei Enole ergeben können, die sich alle vom trans-β-Dekalon ableiten. Gleich welche und wieviele von diesen Gebilden tatsächlich entstehen: als einheitliches Produkt der Säurespaltung des Dekaloncarbonesters bezw. des Estergemisches ist nur die eine trans-Cyklohexan-essig-propionsäure zu erwarten.

Die beschriebene Reaktionsfolge konnte in der Tat durchgeführt werden. Da kein reines trans-β-Dekalon zur Verfügung stand, so mußte von einem technischen Gemisch von cis- und trans-β-Dekalon ausgegangen werden, in dem durch Fraktionieren trans-β-Dekalon stark angereichert worden war. Dadurch wächst die Zahl der Keto- und Enolformen möglicher β-Dekaloncarbonester auf zwölf. Es kristallisierte aber trotzdem aus dem Reaktionsgemisch ein einheitlicher Dekaloncarbonester mit dem Schmelzpunkt 46—47° aus. Dieser ergab bei der Säurespaltung eine Säure vom Schmelzpunkt von 115—116°, die mit der cis-Säure von Hückel (109°) eine beträchtliche Schmelzpunktsdepression zeigte. Ebenso erwies sich ihr Dianilid als nicht identisch mit dem cis-Dianilid. Es kann sich nur um die gesuchte trans-Säure handeln. Eisenlohr und Polenske fanden für ihre angebliche trans-Säure 145°. Leider haben genannte Verfasser es versäumt, diese Verbindung durch irgend ein Derivat oder auch nur durch eine Analyse zu charakterisieren; jedenfalls machen sie in der cit. Arbeit darüber keine Angaben, und so ist es nicht möglich zu entscheiden, ob ihre Verbindung nicht etwa eine andere Konstitution als die von ihnen angenommene hat. Auffälliger Weise geben Eisenlohr und Polenske für die cis-Säure denselben Schmelzpunkt (116°) an, der der trans-Säure

zukommt. Darum wurde die trans-Säure 8 Stunden lang im Bombenrohr mit Salzsäure auf 200° erhitzt. Sie erlitt dabei aber keine Veränderung.

Durch Esterkondensation der reinen trans-Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure wurde wieder der trans-β-Dekalon-carbonester (Schmp. 46—47°) erhalten. Seine Ketonspaltung führte zum trans-β-Dekalon.

Da Hückel in dem Hydrierungsprodukt der o-Phenylen-essig-propionsäure auch eine kleine Menge trans-Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure nachwies, so steht deren Konstitution eindeutig fest und damit ist in der β-Reihe nunmehr ein vollständiger synthetischer Beweis der cis-trans-Isomerie der Dekaline geliefert.[1])

Versuche zum Nachtrag.

Versuch der Umlagerung der Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure.

cis-Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure (Schmp. 109°) wurde nach der Vorschrift von Eisenlohr und Polenske[2]) mit konz. Salzsäure 8 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Bei 2 Versuchen war das Ergebnis dasselbe: das Reaktionsprodukt war z. T. verkohlt, und die Säure (Schmp. ca. 100°) ließ sich durch Umkristallisieren nur schwer reinigen. Sie wurde deshalb in das Dianilid übergeführt, das bei 163° schmolz und mit dem Dianilid der ursprünglichen Säure keine Depression ergab.

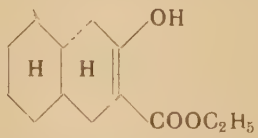
trans-Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure. Oxalesterkondensation des trans-β-Dekalons.

Es wurde ausgegangen von einem β-Dekalon $d_4^{16,5} = 0{,}9982$, daraus $d_4^{20} = 0{,}9844$, entsprechend rund 70% trans-

[1]) Eisenlohr und Polenske haben aus ihrer Säure 145° angeblich ebenfalls trans-β-Dekalon synthetisiert.

[2]) Eisenlohr und Polenske, a.a.O.

Form. 33 g dieses Dekalons wurden in der früher angegebenen Weise mit 30,5 g Oxalester durch Natriumäthylat aus 5,3 g Natrium in 105 cm^3 Alkohol kondensiert. Der rohe β-Dekalonoxalester wurde bei 180° der Kohlenoxydabspaltung unterworfen, die in einer Stunde beendet war. Bei der Destillation unter 30 mm gingen nur 3 g Vorlauf (β-Dekalon) von 130 – 160° über; die Hauptmenge, 29 g, destillierte fast vollständig bei 183°. Aus ihr schieden sich bei Zimmertemperatur allmählich Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus stark gekühltem niedrig siedendem Petroläther bei 46 – 47° schmelzen und beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in prachtvollen rechteckigen Platten herauskommen. Da sie mit Eisenchlorid intensive Blaufärbung geben, liegt in ihnen höchstwahrscheinlich eine Enolform vor und zwar vermutlich die eines trans-β-Dekalon β'-carbonesters, wenn man die Erfahrungen von Kötz[1]) am β-Methylcyklohexanon auf das β-Dekalon übertragen darf:



Analyse: 3,526 mg Sbst.: 9,024 mg CO_2 2,659 mg H_2O $C_{13}H_{20}O_3$, ber. C 69,58, H 8,91, gef. C 69,8, H 8,44.

Säurespaltung. 3,7 g dieses Ketocarbonesters, gelöst in 13 cm^3 Cyklohexanol, wurden der Säurespaltung mit Natriumcyklohexanolat aus 1,2 g Natrium und 17 cm^3 Cyklohexanol unterworfen. Die in einer Rohausbeute von 0,9 g gewonnene Säure schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 115 – 116°. (Mischschmelzpunkt mit reiner cis-Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure vom Schmelzpunkt 109° sehr unscharf: 73 – 78°.)

Die gleiche Säure wurde bei der Säurespaltung der Hauptmenge (24 g), die in einer Kältemischung fast voll-

[1]) Kötz, A. 342, 309 (1905).

kommen erstarrte, in einer Rohausbeute von 7,5 g gewonnen, mußte aber zur Reinigung sehr oft umkristallisiert werden.

Analyse: 2,993 mg Sbst.: 6,802 mg CO_2; 2,321 mg H_2O $C_{11}H_{18}O_4$, ber. C 61,65, H 8,47, gef. C 62,00, H 8,68.

1 g Säure mit 4 cm^3 konz. Salzsäure 8 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt, blieb, abgesehen von teilweiser Verkohlung, unverändert (Mischschmelzpunkt).

Das Dianilid der Säure, durch 2stündiges, gelindes Kochen aus 0,4 g Säure und 1 cm^3 Anilin bereitet, ist in Methylalkohol sehr schwer löslich, daraus umkristallisiert zeigt es den Schmelzpunkt 210°.

Analyse: 3,242 mg Sbst.: 0,213 ccm N_2 (18°,759 mm). $C_{23}H_{28}O_2N_2$ ber. N 7,69, gef. N 7,70.

Der Mischschmelzpunkt dieses Dianilids mit dem Dianilid der trans-Säure, die Hückel bei der Hydrierung der o-Phenylen-essig-propionsäure in geringer Ausbeute erhielt, ergab keine Depression.

Synthese des trans-β-Dekalons.

3,65 g Diäthylester (Sdp. 194°/24 mm, $d_4^{16,0} = 1,0209$, $n_D^{15,4} = 1,46108$, M_D ber. 72,57, gef. 72,59, $M_D = +0,02$, $E\Sigma_D = +0,01$, der Auwers-Skitaschen Regel entsprechend für einen trans-Ester keine Depression) wurden mit Natriumäthylat aus 0,35 g Natrium und 4,7 cm^3 Alkohol während 4 Stunden bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Durch Ansäuern und Ausäthern des Reaktionsproduktes wurde der fast vollkommen erstarrende trans-β-Dekaloncarbonester (Schmp. 46—47°) erhalten. Seine Ketonspaltung ergab trans-β-Dekalon, das in Aether-Kohlensäure abgekühlt, sofort kristallin wurde und auch bei 0° fest blieb (reines trans-β-Dekalon Schmp. + 6°, cis: — 14°). Es wurde

identifiziert durch sein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 198° (Mischschmelzpunkt).

Die in dieser Arbeit untersuchten Ester ergänzen mit den festgestellten Konstanten die von Auwers[1]) gegebene Zusammenstellung der Konstanten von hydroaromatischen Dicarbonestern. Dementsprechend ist im folgenden die von v. Auwers angegebene Tabelle vervollständigt.

	Diäthylester der	Mol.-gew. u. Sdp. (°/mm)	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D ber.	M_D gef.	EM_D molek. Exaltation	$E\Sigma_D$ spezif. Exaltation	Schmp. d. Säure
a)	c Cyklohexan-1,2-dicarbonsäure	228,16 145°/21	1,054	1,453†	58,72	58,49 (58,45)	-0,25 (-0,27)	-0,10 (-0,11)	192°
1. b)	tr	228,16 135°/11	1,040 (1,039)	1,450† (1,449)	58,72	58,95 (58,85)	+ 0,21 (+0,10)	+ 0,10 (+0,04)	215°
a)	c Cyklohexan-1-essig-2-carbonsäure	242,18 273°	1,040	1,454†	63,34	63,05	-0,29	-0,12	146°
2. b)	tr	242,18 275°	1,038	1,453†	63,34	63,11	-0,23	-0,10	157°
a)	c Cyklohexan-1-propion-2-carbonsäure	256,19 176°/21	1,030	1,457	67,96	67,71	-0,25	-0,10	103°
3. b)	tr	256,19 —	—	—	—	—	—	—	143°
a)	c Cyklohexan-1-butt.-2-carbonsäure	270,21 185°/18	1,018	1,457	72,57	72,23	-0,33	-0,13	94°
4. b)	tr	270,21 188°/21	1,012	1,555	72,57	72,49	-0,09	-0,03	94°
a)	c Cyklohexan-1-essig-2-propionsäure	270,21 —	—	—	—	—	—	—	109°
5. b)	tr	270,21 194°/24	1,0165	1,459	72,57	72,59	+ 0,02	+ 0,01	116°

Die mit einem † versehenen Brechungsindices gelten nicht für n_D^{20}, sondern für n_{He}^{20}, da v. Auwers bei seinen Untersuchungen die Heliumlinie zugrunde legte.

[1]) v. Auwers, B. 57, 442 und 443 (1924).

Lebenslauf.

Ich, Erich Goth, wurde am 1. August 1897 als Sohn des Arztes Sanitätsrat Dr. Goth zu Krefeld geboren. Ich besuchte die Oberrealschule meiner Heimatstadt, legte an dieser Anstalt im Herbst 1916 die Reifeprüfung ab und trat am 4. Oktober dieses Jahres als Fahnenjunker in das Großherzoglich Mecklenburgische Jäger-Bataillon Nr. 14 ein. Am 14. Januar 1918 zum Offizier befördert, gehörte ich diesem Truppenteil und seinen Nachkriegsformationen an, bis mir unterm 3. März 1920 der Abschied bewilligt wurde. Bereits seit 1919 an der Georgia-Augusta-Universität immatrikuliert, wandte ich mich jetzt endgültig dem Studium der Chemie zu. Abgesehen von einem Semester an der Preußischen Färberei- und Appreturschule zu Krefeld habe ich meine sämtlichen Studiensemester in Göttingen verbracht.

Ich hörte Vorlesungen und Uebungen folgender Herren: Brinckmann, Borsche, Coehn, Franck, Götting, Handovsky, Hückel, Jander, Kötz, Madelung, Pohl, Remy, Stille, Tammann, Wedekind, Wiechert, Wienhaus, Windaus, Wintgen, Zsigmondy; in Krefeld: Keiper, Lange.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Ganz besonders aber habe ich Herrn Dr. Hückel zu danken für die Förderung, die er mir und meiner Arbeit zuteil werden ließ.